

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013871

International filing date: 06 December 2004 (06.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT  
Number: MI2003A 002549  
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 22 February 2005 (22.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 002549.



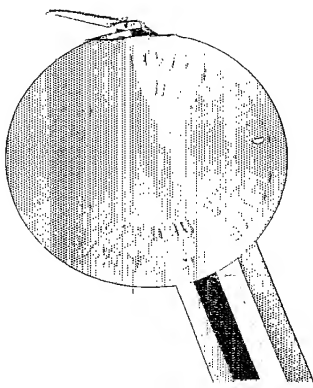
Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

ROMA li.....  
18 GEN. 2005

IL FUNZIONARIO

...Giampietro Carlotta....

Giampietro Carlotta



## MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N°

MI 2003 A 0 0 2 5 4 9

## A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	ENITECNOLOGIE S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD.FISCALE PARTITA IVA	A3 07562850151
INDIRIZZO COMPLETO	A4	SAN DONATO MILANESE - Via F. Maritano, 26		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
<b>B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO</b>				
	B0	(D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1			
INDIRIZZO	B2			
CAP/ LOCALITA'/PROVINCIA	B3			
<b>C. TITOLO</b>	C1	"PROCESSO PER IL TRATTAMENTO DI ACQUE CONTAMINATE BASATO SULL'IMPIEGO DI ZEOLITI APOLARI AVENTI CARATTERISTICHE DIVERSE"		

## D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

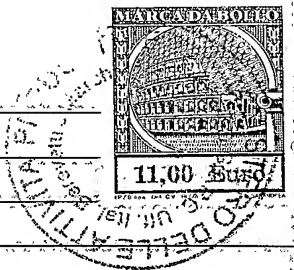
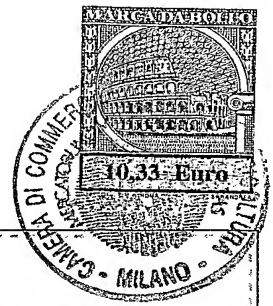
COGNOME E NOME	D1	VIGNOLA Rodolfo
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	COVA Umberto
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	DELLA PENNA Gino
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	SISTO Raffaello
NAZIONALITA'	D2	

	SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
<b>E. CLASSE PROPOSTA</b>	E1 C	E2 02	E3 F	E4	E5

## F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		Tipo	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		Tipo	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
<b>G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI</b>	G1				
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO <i>Salvatore Bordonaro</i>				



## MODULO A (2/2)

## I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO E NOME;	I1	445 BM BORDONARO Salvatore; 495 BM CAVALIERE Giambattista;
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	ENITECNOLOGIE SpA
INDIRIZZO	I3	Via F. Maritano, 26
CAP/ LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	20097 - SAN DONATO MILANESE (MI)
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	SI PREGA DI ACCETTARE LE DICITURE POSTE SUI DISEGNI UTILI ALLA COMPrensIONE DEGLI STESSI

## M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N. Es. ALL.	N. Es. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	1		42
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE)	1		17
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1		
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0		
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0		

(SI/NO)

LETTERA D'INCARICO

PROCURA GENERALE

RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE

SI

IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

ATTESTATI DI VERSAMENTO

FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI  
PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI)  
DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA  
AUTENTICA? (SI/NO)  
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL  
PUBBLICO? (SI/NO)

Euro
A
SI
NO

QUATTROCENTOSETTANTADUE/56.-

D	F
---	---

DATA DI COMPILAZIONE

18/12/2003

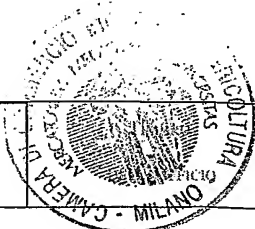
FIRMA DEL/DEI  
RICHIEDENTE/I

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO



## VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	MI 2003 A 0 0 2 5 4 9	
C.C.I.A.A. DI	MILANO	COD. 15
IN DATA	22 DIC. 2003	, IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N.	00	FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE		
IL DEPOSITANTE	L'UFFICIALE ROGANTE CORTONESI MAURIZIO	



**PROSPETTO MODULO A**  
**DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE**

NUMERO DI DOMANDA:

MI 2003 A 0 0 2 5 . 4 9

DATA DI DEPOSITO:

2 2 DIC. 2003

**A. RICHIEDENTE/I** COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO ;  
ENITECNOLOGIE S.p.A. - Via F. Maritano, 26 - SAN DONATO MILANESE

**C. TITOLO**

PROCESSO PER IL TRATTAMENTO DI ACQUE CONTAMINATE BASATO SULL'IMPIEGO DI ZEOLITI APOLARI AVENTI CARATTERISTICHE DIVERSE

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

**E. CLASSE PROPOSTA**

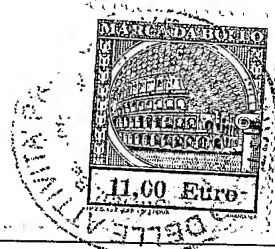
C

02

F

**O. RIASSUNTO**

Si descrive un processo per il trattamento di acqua contaminata da composti organici apolari e/o da metalli pesanti che consiste nel far circolare l'acqua attraverso un sistema comprendente almeno due tipi di zeoliti aventi un rapporto silice/allumina  $> 50$ , poste in successione, in cui la prima zeolite ad essere attraversata dall'acqua è caratterizzata da elevata capacità di assorbimento e dimensioni dei canali strutturali comprese tra 7 e 50 Å mentre la seconda è caratterizzata da elevata capacità di rimozione di molecole con diametro molecolare comparabile con le dimensioni dei canali strutturali comprese tra 5 e 7 Å



**P. DISEGNO PRINCIPALE**

FIRMA DEL / DEI  
RICHIEDENTE / I

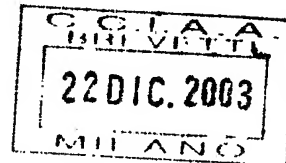
Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

PROCESSO PER IL TRATTAMENTO DI ACQUE CONTAMINATE  
BASATO SULL'IMPIEGO DI ZEOLITI APOLARI AVENTI  
CARATTERISTICHE DIVERSE.

\*\*\*\*\*

EniTecnologie S.p.A.

Via Maritano, 26 - San Donato Milanese - Milano



\*\*\*\*\*

DESCRIZIONE

MI 2003 A 0 0 2 5 4 9

La presente invenzione si riferisce ad un processo per il trattamento di acque contaminate da composti apolari e/o da metalli pesanti che si basa sull'impiego di due zeoliti apolari aventi caratteristiche diverse.

Più in particolare si riferisce ad un processo per il trattamento di acque contaminate da composti apolari costituiti da solventi organici alogenati e da idrocarburi aromatici mono e policiclici, composti cloroaromatici, idrocarburi alifatici, composti ossigenati presenti nei carburanti e/o metalli pesanti quali Arsenico, Cromo esavalente, Antimonio, Selenio, Mercurio, Cadmio, Cobalto, Nichel, Piombo, Manganese e Rame che si basa sull'impiego di un sistema comprendente almeno due tipi di zeoliti

---

apolari poste in successione.

Il processo secondo l'invenzione può convenientemente essere impiegato per il trattamento di acqua di falda contaminata da sia da basse che da alte concentrazioni di composti apolari mediante l'uso di barriera permeabile reattiva (PRB).

Le PRB convenzionali per la decontaminazione di acque contaminate da solventi alogenati si basano su sistemi che utilizzano ferro metallico e/o carbone attivo granulare (GAC).

Il primo sistema, funzionando per le capacità riducenti del metallo, è attivo unicamente verso sostanze riducibili, quali organoclorurati o metalli ad alto numero di ossidazione (US 5.266.213, WO 92/19556).

Inoltre, quando impiega ferro zerovalente, porta ad una riduzione della permeabilità della barriera a causa delle incrostazioni o della precipitazione di minerali che si originano dalle reazioni tra gli ioni del metallo ossidato e le sostanze contenute nella falda idrica.

Il secondo è un assorbente aspecifico e come tale poco selettivo nei confronti di sostanze interferenti presenti nelle acque e in particolare nelle acque di falda (ioni, acidi umici, etc). Ne

B

consegue che se viene impiegato per la realizzazione di barriere permeabili reattive porta ad un esaurimento del sistema in tempi brevi (Williamson, D. 2000. Construction of a funnel-and-gate treatment system for pesticide-contaminated groundwater. Chemical Oxidation and reactive barriers. Godage B. et al. Eds. In II Intl. Conf. on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Monterey, CA, USA, Battelle Press, Columbus, (2000)), p. 257-264.

Schad, H. 2000. Funnel-and-gate at a former manufactured gas plant site in Kalsruhe, Germany: design and construction. In: Chemical Oxidation and reactive barriers. Godage B. et al. Eds., II Intl. Conf. on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Monterey, CA, USA, Battelle Press, Columbus, (2000), 215-322

Entrambi i sistemi tuttavia risultano essere inefficaci a rimuovere tutti i principali inquinanti spesso presenti contemporaneamente nelle falde contaminate sottiacenti siti industriali, che sono frequentemente costituiti da composti apolari come solventi alogenati, e composti derivati dall'industria petrolifera. Si tratta spesso di prodotti altamente tossici, alcuni dei quali cancerogeni, la cui concentrazione nell'acqua



183

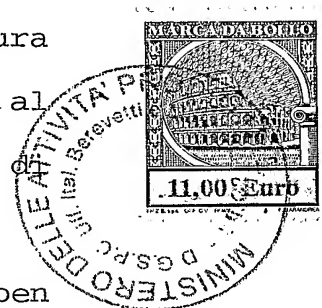
sotterranea deve rispettare i limiti rigorosi previsti dalla legislazione.

Allo scopo di superare le criticità sopra evidenziate, sono proposti nella tecnica procedimenti alternativi, che si basano sostanzialmente sull'impiego di zeoliti apolari come adsorbenti per sostanze specifiche.

Le zeoliti sono generalmente descritte come complessi alluminosilicati con una struttura tridimensionale di tetraedri crosslinked aventi al centro atomi di Al. o di Si e agli angoli atomi di ossigeno.

I tetraedri sono combinati secondo una ben definita struttura ripetitiva alla base della formazione delle cavità. Per la neutralità della struttura controioni, debolmente legati alla struttura e con valenza due o più, sono nella parte esterna dei canali, tali controioni possono essere scambiati con altri ioni per scambio ionico.

Le Zeoliti cristalline contengono canali regolari capaci di adsorbire selettivamente molecole organiche (Ocellli, M.L. and Robson, H.E. in Zeolite Synthesis. ACS Symposium Series. 1989. American Chemical Society). Il grado di idrofobicità delle zeoliti è generalmente definito dal rapporto Si/Al,



113

quelle idrofobiche hanno un alto contenuto di silicio.

In pratica le sostanze passano nel sistema di pori della zeolite dove possono essere efficacemente e velocemente adsorbite dalla stessa.

Un processo che si basa sull'impiego di zeoliti è ad esempio descritto nel brevetto US 4,648,977 dove l'acqua contaminata da basse concentrazioni di composti organici, da 10,00 ppb a 20,00 ppm, viene posta a contatto con una massa adsorbente costituita da una zeolite apolare.

L'uso di zeoliti apolari è anche descritto nella domanda di brevetto WO 03/0022461. In particolare la domanda WO 03/0022461 si riferisce ad un processo per il trattamento di acqua di falda contaminata mediante barriere permeabili il cui mezzo reattivo è costituito da zeoliti apolari. Il processo consente di rimuovere efficacemente e selettivamente contaminanti di difficile eliminazione, solitamente presenti nelle falde contaminate sottostanti siti industriali.

Le zeoliti mostrano una capacità di assorbimento e una durata di funzionamento superiori a quella dei materiali attualmente impiegate nelle barriere permeabili reattive, come il carbone attivo.

13

Le proprietà di questo mezzo reattivo che si basano sulla dimensione dei canali strutturali, calibrati opportunamente per le molecole organiche, e sull'elevata apolarità, derivata da alti rapporti silice/allumina, consentono di escludere qualsiasi tipo di interazione con ioni o composti polari.

La zeolite ha quindi un'interazione selettiva con molecole di contaminanti apolari mentre esclude completamente ioni e molecole polari normalmente presenti in acqua di falda congiuntamente a sostanze umiche, di dimensioni molecolari superiori a quelle dei canali strutturali.

I processi di trattamento delle acque che si basano sull'impiego di zeoliti, tuttavia, pur consentendo un'efficace e selettiva eliminazione dei contaminanti quando questi sono presenti a basse concentrazioni, mostrano una minore efficacia quando questi sono presenti ad alte concentrazioni.

E' stato ora trovato un processo basato sull'impiego di almeno due tipi zeoliti poste in successione che, per effetto di un non prevedibile effetto sinergico, consente di rimuovere efficacemente i contaminanti organici dalle acque quando questi sono presenti sia a basse che ad alte concentrazioni.

113

Sorprendentemente tale sistema pur escludendo dai canali strutturali, dove avviene l'adsorbimento dei contaminanti apolari, ioni e molecole polari normalmente presenti nell'acqua di falda, si è rivelato efficace nella rimozione di ioni di metalli pesanti come ad esempio Arsenico, Cromo esavalente, Antimonio, Selenio, Mercurio, Cadmio, Cobalto, Nichel, Piombo, Manganese e Rame.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un processo per il trattamento di acqua contaminata da composti organici apolari e/o metalli pesanti che consiste nel far circolare l'acqua attraverso un sistema comprendente almeno due tipi di zeoliti aventi un rapporto silice/allumina  $> 50$ , poste in successione, in cui la prima zeolite ad essere attraversata dall'acqua è caratterizzata da elevata capacità di assorbimento e dimensioni dei canali strutturali comprese tra 7 e 50 Å mentre la seconda è caratterizzata da elevata capacità di rimozione di molecole con diametro molecolare comparabile con le dimensioni dei canali strutturali comprese tra 5 e 7 Å.

Le zeoliti che possono convenientemente essere utilizzate nel processo dell'invenzione sono quelle che sono state sottoposte a processo di formulazione.

Tale processo prevede che i microcristalli delle zeoliti, di dimensioni tra 1-10 micron, siano agglomerati in formulati con leganti quali ad esempio allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silice e argilla per ottenere granulometrie (0,2-4mm) in grado di assicurare l'alto livello di permeabilità necessario al funzionamento della PRB. I leganti costituiscono normalmente il 20-60% del peso delle zeoliti utilizzate.

In pratica la prima zeolite ad essere attraversata dall'acqua determina bassi adsorbimenti a basse concentrazioni di contaminanti ed è capace, invece, di alti adsorbimenti ad alte concentrazioni.

Questa zeolite è pertanto efficace nell'accumulo di grande quantità di contaminanti consentendone la riduzione a livelli di concentrazioni medio-basse.

La seconda zeolite ad essere attraversata dall'acqua ha generalmente dimensioni dei canali strutturali simili quelle delle molecole dei contaminanti che si vogliono rimuovere. Questa zeolite consente la completa rimozione dei contaminanti dal mezzo acquoso in cui questi sono presenti a concentrazioni medio basse.

Il diverso comportamento dei due adsorbenti è evidenziato in figura 1 dove sono rappresentate le isoterme di adsorbimento del benzene su due tipi di



B

zeolite: la ZSM-5, caratterizzata dalla presenza di canali strutturali con dimensioni comprese tra 5,1 e 5,5 Å, Zeolite Y con dimensioni dei canali di 7,4 Å.

Dalla figura 1, si nota in particolare, che la ZSM-5 mostra una capacità di adsorbimento massima a basse concentrazioni, consentendo di eliminare completamente dalla soluzione acquosa concentrazioni di contaminanti medio-basse (0,1 a 5 mg/l), mentre la Zeolite Y, con minore capacità di adsorbimento per concentrazioni di inquinanti fino a 5-10 mg/l è molto efficace ad alte concentrazioni (70-80 mg/l).

Nessuna delle due zeoliti tuttavia è in grado singolarmente di trattare alte concentrazioni giacché la prima è rapidamente saturata, lasciando in soluzione gran parte del contaminante, mentre la seconda è incapace di intervenire su concentrazioni al disotto di un limite medio-basso, intorno ai 10 ppm.

Le zeoliti opportunamente formulate, oltre a determinare le condizioni per un'alta permeabilità del sistema adsorbente, necessaria per il funzionamento per tempi (10-20 anni) compatibili all'impiego in situ della PRB, permettono una migliore rimozione dei metalli pesanti.

Il sistema di zeoliti della presente invenzione

è preferenzialmente costituito da zeoliti con rapporti silice/allumina > 200.

Le zeoliti caratterizzate da canali di dimensioni 7-50 Å e ampie cavità sono, ad esempio, la Zeolite Y, la zeolite beta, MSA, ERS-8 e la MCM-41.

Preferibilmente viene utilizzata la Zeolite Y.

Esempi di zeoliti del secondo tipo sono la silicalite, la zeolite ZSM-5 e la Mordenite.

Preferibilmente viene utilizzata la ZSM-5.

Il processo secondo l'invenzione è particolarmente efficace nel rimuovere inquinanti costituiti da stirene, p-xilene, benzoantracene, benzopirene, benzofluoroantene, benzoperilene, crisene, pirene; solventi alogenati come tetracloruro di carbonio, tetracloroetilene (PCE), tricloroetilene (TCE), 1,2-cis-dicloroetilene (1,2-cDCE), 1,2-trans-dicloroetilene (1,2-tDCE), 1,1-dicloroetano (1,1-DCA), 1,2-dicloroetano (1,2-DCA), esacloroetano (HCA), esaclorobutadiene (HCBd) vinilcloruro (VC), clorometano, triclorometano, 1,1-dicloroetilene, 1,2-dicloropropano, 1,1,2-tricloroetano, 1,2,3-tricloropropano, 1,1,2,2-tetracloroetano, monoclorobenzene (CB), 1,2-diclorobenzene, 1,4-diclorobenzene, 1,2,4-triclorobenzene, 1,2,4,5-tetraclorobenzene, pentaclorobenzene, esaclorobenzene, 2-clorofenolo, 2,4-

7B

diclorofenolo, 2,4,6-triclorofenolo, pentaclorofenolo, e composti alifatici e/o aromatici derivati dall'industria petrolifera come metil-terbutiletere (MTBE), etil-terbutiletere (ETBE), ter-amil-metiletere (TAME), BTEX (benzene, toluene, etilbenzene, xileni), stirene, naftalene, 2-metil-naftalene, acenaftene, fenantrene.

Il processo secondo l'invenzione consente inoltre di rimuovere efficacemente dalle acque ioni di metalli pesanti quali Arsenico, Cromo esavalente, Antimonio, Selenio, Mercurio, Cadmio, Cobalto, Nichel, Piombo, Manganese e Rame.

E' stato trovato che la zeolite ZSM-5 ha una particolare affinità e capacità di adsorbimento nei confronti di 1,2-DCA, pertanto la zeolite ZSM-5 può essere utilizzata anche da sola per rimuovere basse concentrazioni di 1,2-DCA.

Particolarmente efficace nella rimozione dei contaminanti organici si è rivelato il sistema costituito dalla Zeolite Y seguita dalla zeolite ZSM-5.

Il sistema della presente invenzione consente, per effetto di un non prevedibile effetto sinergico, di trattare fino al limite di legge contaminanti a concentrazioni comprese tra 5-2000 ppm e



preferibilmente tra 30-100 ppm, con una elevata capacità complessiva di adsorbimento

Sistemi comprendenti la zeolite ZSM-5 sono risultati particolarmente indicati per molecole alifatiche, alogenoalifatiche e monoaromatiche, come BTEX e alogeno-benzen-derivati.

Sistemi comprendenti la Mordenite sono invece più indicati per molecole aromatiche con due o più anelli aromatici, e alogeno- e alchil-sostituiti, ed eteri come MTBE.

Il processo secondo l'invenzione può essere convenientemente utilizzato per la decontaminazione di acque di falda mediante l'uso di barriere permeabili reattive (PRB). In questo caso il sistema delle due zeoliti poste in successione costituisce il mezzo attivo della barriera, posta in situ normalmente al flusso della falda, il cui attraversamento da parte del plume inquinato consente la decontaminazione per immobilizzazione della specie contaminante.

Le barriere possono trattare falde inquinate da solventi clorurati, idrocarburi aromatici mono o policiclici e composti particolarmente resistenti sia alla biodegradazione che all'adsorbimento come MTBE, VC o 1,2-DCA con una selettività elevata nei



confronti di interferenti inorganici.

Le barriere possono inoltre trattare efficacemente falde inquinate anche da metalli pesanti come Arsenico, Cromo esavalente, Antimonio, Selenio, Mercurio, Cadmio, Cobalto, Nichel, Piombo, Manganese e Rame.

Gli esempi che seguono si riferiscono ad acque contenenti alte concentrazioni di composti organici sottoposte al trattamento prima con le singole zeoliti, Zeolite Y e ZSM-5, poi con le stesse zeoliti in miscela e successivamente con il sistema delle due zeoliti poste in successione: la maggior efficienza ottenuta con le due zeoliti in successione è evidente.

Il sistema costituito dalla Zeolite Y e dalla zeolite ZSM-5 e Mordenite poste in successione si è rivelato particolarmente efficace per il trattamento di acque contenenti miscele di idrocarburi, tipo BTEX, ed eteri come MTBE.

Descrizione delle metodologie impiegate per la misura delle proprietà dei materiali attivi.

Procedura generale

Prove in batch

I materiali, nella quantità di 10 mg, salvo indicazioni specifiche, sono incubati in 20 ml di

113

acqua in un tubo con tappo di teflon chiuso con ghiera metallica con il minimo spazio di testa per consentire l'agitazione; il composto contaminante (fino a 100  $\mu$ l di una soluzione acquosa ad opportuna concentrazione) è aggiunto con siringa da 100  $\mu$ l; l'agitazione è effettuata in sistema di rotazione completa (turbula per miscelamento polveri). Alla fine della reazione, dopo 24 ore, a tempi, quindi, sicuramente superiori ai tempi di equilibrio determinati per ciascun adsorbente, si centrifuga per 15' a 700 rpm per separare il materiale adsorbente e si determina il contaminante non adsorbito dalla sua concentrazione residua in soluzione. Ciascuna determinazione è effettuata almeno in triplicato. Per ogni determinazione sono preparati nelle stesse condizioni il campione e il controllo costituito da liquido e contaminante senza adsorbente. Tale procedura è stata seguita per tutti i contaminanti esaminati.

#### Determinazione dei tempi di equilibrio

Da 10 mg a 1 g di materiale adsorbente sono messi ad incubare con 20 ml di acqua contenente da 100 ppb a 5 ppm di contaminante sotto agitazione a temperatura ambiente per tempi variabili da 15' a 48h. Il tempo

---

13

d'equilibrio è considerato quello al di sopra del quale l'adsorbimento non è aumentato. Nello studio degli effetti delle condizioni sull'adsorbimento è stata utilizzata la quantità di adsorbente che determina l'adsorbimento di almeno la metà del contaminante messo a contatto.

#### Prove in colonne

Le prove di adsorbimento con acqua sintetica contenente miscele di contaminanti o con acque reali di falde sono state effettuate in colonne.

Nelle prove in colonna sono state impiegate zeoliti che sono state sottoposte a processo di formulazione, ed in particolare Zeolite Y in cilindretti di 3 mm di diametro (legante argilla), ZSM-5 e Mordenite in cilindretti di 1,5 mm di diametro (legante allumina). Tenendo conto del diametro delle zeoliti formulate, le colonne sono state preparate per avere un rapporto diametro colonna/diametro particelle adsorbente  $> 50$ ; valore necessario per garantire l'assenza di canali preferenziali o effetti parete durante il trattamento. Le colonne (di dimensioni 2,5x20 cm o 7,5x40 cm secondo il diametro delle particelle) sono, inoltre, fornite di punti prelievo (mininert) per seguire la saturazione lungo la colonna. Il riempimento delle colonne è fatto con quantità

opportune di zeoliti mescolate a sabbia della stessa granulometria.

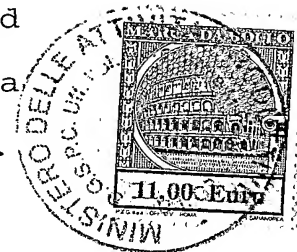
L'acqua contenente i contaminanti, inserita in un tedlar-bag deformante per assicurare l'omogeneità della soluzione nel tempo, è pompata nella colonna in up-flow, ai flussi opportuni, con una pompa peristaltica. L'eluato è raccolto in un collettore di frazioni in tubi muniti di tappo di teflon per la immediata analisi gas-cromatografica. Le performance sono determinate dalla curva di Breakthrough riportando in ascissa il volume eluito o il tempo ed in ordinata la concentrazione relativa (concentrazione eluita/concentrazione iniziale:  $C/C_0$ ).

#### Analisi dei metalli

L'analisi dei metalli è stata effettuata con assorbimento atomico Varian FS 220, GTA 110 utilizzando le metodiche di routine definite dalla casa produttrice.

Analisi del TCE, PCE, VC, DCA, toluene, MTBE, naftalene, 2-metil-naftalene, acenaftene, fenantrene (in soluzione)

La soluzione acquosa è estratta con esano nel rapporto 5,666/1 ( $H_2O$ /esano), in un tubo analogo a quello di reazione; un millilitro di esano viene prelevato per l'analisi in GC-ECD o GC-FID. Il



113

controllo è costituito dal campione, mancante dell'adsorbente, sottoposto agli stessi trattamenti.

Analisi GC/MS di acque reali di falda contenenti miscele complesse dei contaminanti esaminati

L'analisi è effettuata da soluzioni acquose opportune misurando i contaminanti nello spazio di testa. Il sistema utilizzato è stato GC/MS/DS Mod. MAT/90 della Finnigan; la colonna gascromatografica utilizzata è stata una PONA (lunghezza 50m x 0,21 mm I.D. e 0,5 µm di film) della Hewlett-Packard. Il flusso del carrier misurato a 35°C è risultato di 0,6 ml/min (Elio). Di ogni campione sono stati iniettati 500 µl dello spazio di testa prelevando, con una siringa per gas (riscaldata), dalla fiala tenuta ad equilibrare per 2h a 70°C. Lo spettrometro di massa ha operato in E.I. (impatto elettronico) a 70 eV e ad una risoluzione di 1500 nell'intervallo di massa 30-120 a.m.u. e ad una velocità di scansione tale da acquisire uno spettro ogni 0,8 s.

Effetto della forza ionica e del pH sull'adsorbimento.

L'adsorbimento è effettuato a diverse concentrazioni di  $\text{CaCl}_2$ : 5-100 mM; per il pH sono stati esaminate soluzioni a pH 6, 7, 8 ottenute con tampone Na-

---

Fosfato 20 mM.

#### Esempio 1

##### Rimozione di Arsenico con zeoliti formulate e confronto con prodotti commerciali

In un tubo con tappo a chiusura ermetica viene messa ad agitare per 24 ore una soluzione di 20 ml di acqua contenente arsenico (As) come  $As_2O_3$  e 50 mg di opportuna zeolite, formulata con  $Al_2O_3$ , portata a pH = 7; il sistema è confrontato con adsorbenti commerciali, ZS500As, specifico per arsenico, e ZS500RW, cabazite, impiegato come scambiatore ionico di metalli, entrambi prodotti della GSA Resources (<http://www.gsaresources.com/prod0526.htm>).

I risultati sono riportati in tabella 1

#### Esempio 2

##### Rimozione di diverse quantità di Arsenico con zeoliti formulate con diverse quantità di legante $Al_2O_3$

La sperimentazione è condotta come nell'esempio precedente con zeoliti formulate con diverse quantità di legante. La sperimentazione è stata effettuata con diverse concentrazioni di Arsenico in soluzione. I risultati sono riportati in tabella 2

#### Esempio 3

##### Rimozione di cromo esavalente con zeoliti formulate con la stessa quantità di legante.

13

La sperimentazione è come nell'esempio precedente solo che cromo esavalente ( $K_2Cr_2O_7$ ) è aggiunto a diverse concentrazioni nella soluzione acquosa. I risultati sono riportati nella tabella 3.

#### Esempio 4

Prove in batch: in un tubo di vetro munito con un tappo di teflon vengono trattati 20 ml di una soluzione di contaminante alla opportuna concentrazione con 5 mg di adsorbente costituito da zeoliti singole, in miscele o due trattamenti in successione delle due zeolite singole in modo da avere, nei due trattamenti, complessivamente la stessa quantità di adsorbente utilizzata in ciascuna delle prove con le zeolite singole. Dopo un'ora in agitatore ruotante, la miscela è sottoposta a centrifugazione a circa 5000 rpm. Sul surnatante viene determinato, con opportuno gas-cromatografo, il contaminante rimasto in soluzione, per differenza si determina quello adsorbito nell'adsorbente. I risultati di tali prove sono riportati in tabella 4.

#### Esempio 5

Come l'esempio 4 con toluene al posto del benzene  
I risultati ottenuti con acque contaminate da alte concentrazioni di toluene sottoposte al trattamento con Zeolite Y e ZSM-5 prima separatamente e in



13

miscela, poi in successione sono riportati in tabella 5.

Come si può vedere la ZSM-5 e la Zeolite Y sono poco efficaci se utilizzate singolarmente o in miscela a queste alte concentrazioni mentre in successione riducono notevolmente la concentrazione del contaminante.

#### Esempio 6

Come esempio 4 con p-xilene al posto di benzene.

In tabella 6 sono stati riportati i risultati ottenuti con p-xilene utilizzando Zeolite Y e ZSM-5, che confermano quanto visto con benzene e toluene.

#### Esempio 7

Come esempio 4 con monoclorobenzene (CB) al posto di benzene.

I risultati, riportati nella tabella 7, evidenziano bene che la sostituzione sull'anello sia di gruppi metilici (toluene) o di alogeni (CB) non ha un effetto sostanziale sulla capacità di adsorbimento della Zeolite Y.

#### Esempio 8

Come esempio 4 con tetracloroetilene (PCE) al posto del benzene.

Una altra classe di composti trattati sono alcani e alcheni organoclorurati. I risultati sono riportati



in tabella 8.

#### Esempio 9

Come l'esempio 4 con tricloroetilene (TCE) al posto di benzene. I risultati sono riportati in tabella 9.

#### Esempio 10

Trattamento di 1,2-dicloroetano (1,2-DCA) con ZSM-5  
L'adsorbimento in batch di 1,2-DCA su zeolite ZMS-5, evidenzia un'alta capacità, fino a circa 160 mg di 1,2-DCA adsorbiti per grammo di zeolite, in equilibrio con una soluzione di un centinaio di ppm. I risultati ottenuti sono riportati in figura 2 in cui la concentrazione iniziale di 1,2-DCA presente nell'acqua sottoposta inizialmente al trattamento varia da 200 ppm a 60 ppb.

Le prove, effettuate in batch in vials da 20 ml con circa 5 mg di zeolite, permettono di determinare la quantità di composto organico adsorbita e quella rimasta in soluzione, chiamata  $C_e$  concentrazione in equilibrio con il solido. La concentrazione in fase solida rapportata a quella in equilibrio consente di costruire l'isoterma di adsorbimento, da cui si può ricavare la capacità di adsorbimento con l'equazione di Freundlich. I dati da cui si ricava l'isoterma sono mostrati in tabella 10.

---

### Esempio 11

Prove dinamiche di adsorbimento (in colonne) di miscele di contaminanti organici clorurati in acqua sintetica.

Il sistema, illustrato in figura 3, è costituito da una colonna i cui i primi 20 cm sono occupati dalla Zeolite Y e i successivi dai ZSM-5.

La colonna è eluita dal basso ad una velocità di flusso di 25 ml/h pari a circa 50 cm/giorno di velocità lineare. L'acqua da trattare, pompata in colonna dal basso con una pompa peristaltica, contiene una miscela di contaminanti alla seguente concentrazione (mg/L): tricloroetilene (TCE) 367; 1,2-dicloroetano (1,2-DCA) 35; Toluene 40.

La concentrazione dei contaminanti, dopo l'attraversamento del letto di zeoliti è risultata la seguente (mg/L):

TCE 14; 1,2-DCA 4; toluene 0,4, all'uscita della Zeolite Y (dopo 20 cm)

TCE 0,005; 1,2-DCA 0,002; toluene 0,001; all'uscita della ZSM-5 (dopo 40 cm).

### Esempio 12

Trattamento di acqua reale contaminata da alcani e alcheni clorurati con il sistema Zeolite Y/ZSM-5 in successione

B

L'acqua prelevata dalla falda di un insediamento petrolchimico è stata caratterizzata.

L'analisi quantitativa dei composti organici ed inorganici è risultata la seguente:

Composti organici (mg/l): 1,2-dicloroetano (1,2-DCA) 37; tetracloroetilene (PCE) 3,5; tricloroetilene (TCE) 2; 1,2-cis dicloroetilene (1,2-CDCE) 3,16; vinilcloruro (VC) 3,3; esacloroetano (HCA) 1,6; esaclorobutadiene (HCBd) 1,42.

Composti inorganici (mg/l): Na 2860; Ca 723; Mg 315; Fe 1,6;  $\text{Cl}^-$  5500; Solfati 200; Nitrati 154.

L'apparato di simulazione utilizzato per il trattamento è schematizzato in figura 4.

Sono state allestite due colonne 2,5 x 20 cm in serie, la prima, riempita con 25 g Zeolite Y e 93,5 g di sabbia (particelle da 3 mm diametro) e la seconda nel primo tratto (18 cm) con 20 g di Zeolite Y e 90 g di sabbia e nel secondo tratto (2 cm) con 2,5 g ZSM-5 e 9,5 g di sabbia. Le colonne sono state eluite ad un flusso, regolato da una pompa peristaltica, di circa 10 ml/h pari a circa 48 cm/giorno.

Dopo 10 mesi di funzionamento, durante i quali sono stati trattati circa 75 litri di acqua di falda, la concentrazione dei contaminanti nella corrente in uscita dall'apparato di simulazione si è mantenuta

13

inferiore ai limiti di rilevabilità analitica ( $<0.1$  ppb).

Le figure 5 e 6 mostrano i gascromatogrammi dello spazio di testa ottenuti analizzando l'alimentazione e l'uscita dell'apparato di simulazione di PRB messo in opera in laboratorio, contenente un'associazione Zeolite Y / ZSM-5.

In tabella 11 vengono inoltre riportate le concentrazioni dei contaminanti determinate all'interno ed all'uscita dell'elemento reattivo contenuto nella prima colonna, costituita esclusivamente da Zeolite Y.

Dalle prestazioni del sistema di simulazione può essere calcolata la capacità di adsorbimento per 1,2-DCA nelle condizioni della sperimentazione.

Per capacità di adsorbimento in un sistema dinamico si intende la quantità di organico adsorbita per grammo di zeolite in corrispondenza di un dimezzamento della concentrazione iniziale. Nell'apparato di simulazione tale dimezzamento, dopo l'eluizione di 75 litri di acqua di falda (3,4 g di 1,2-DCA), avviene prima dell'attraversamento di 12 cm di Zeolite Y (15 g di zeolite satura), da cui consegue una capacità di assorbimento non inferiore al 15 % in peso.



B

Tale valore di capacità risulta ancora più rilevante se la si confronta con quella del carbone attivo che è intorno allo 0,3% (Engineering and Design Adsorption, Design Guide 2001. Pubblicazione N° DG 1110-1-2 [www.usace.army.mil/usace-docs/design-guides/dg1110-1-2/contents.htm](http://www.usace.army.mil/usace-docs/design-guides/dg1110-1-2/contents.htm)).

### Esempio 13

Trattamento di acqua reale contaminata da alte concentrazioni di idrocarburi aromatici con il sistema Zeolite Y/ZSM-5 in successione

Il profilo gascromatografico dell'acqua prelevata dalla falda è mostrato in figura 7.

Analisi quantitativa dei contaminanti più rappresentativi:

Composti organici (mg/l): benzene 66; toluene 1,3; p-xilene 3,18; MtBE 0,86.

Composti inorganici (mg/l): Na 5770; Ca 823; Mg 534; Fe 2,6; Cl<sup>-</sup> 7500; Solfati 310; Nitrati 199.

Il trattamento è stato effettuato con un sistema di simulazione comprendente una colonna (7,5x40cm) riempita con sabbia di 1-2 mm di granulometria contenente nei primi 20 cm 50 grammi di Zeolite Y, e nei secondi 20 cm con 50 grammi di ZSM-5.

Il flusso, controllato da una pompa peristaltica, è stato 33 ml/h corrispondente a circa 43 cm/giorno

B

considerando che il volume vuoto della colonna è di 750 ml.

Lo schema è riportato in figura 8.

I risultati, riportati nelle figure 9 e 10, mostrano l'eluizione dopo 20 cm, alla fine della zona delimitata dalla Zeolite Y (50 g di adsorbente), e dopo 40 cm, sistema completo Zeolite Y e ZSM-5 (100g di adsorbente). E' rilevante notare sia l'efficacia della Zeolite Y, con una capacità intorno al 10 % contro una capacità totale Zeolite Y + ZSM-5 intorno all'8%, sia l'effetto della ZSM-5 che permette di ottenere nell'eluato i limiti di legge per i diversi componenti.

E' necessario sottolineare che il trattamento di acque contaminate da tali composti alle concentrazioni esaminate con sistemi tradizionali, carbone, air sparging o sistemi biologici sembra poco competitivo nei confronti del sistema esaminato, sia per la presenza di MTBE, di per sé difficile da trattare, che di benzene, a concentrazioni non accessibili a batteri sia in aerobiosi che in anerobiosi.

#### Esempio 14

Trattamento di acqua reale contaminata da alte concentrazioni di idrocarburi ossigenati (MTBE) e

13

aromatici (BTEX) con il sistema in successione costituito da Zeolite Y seguita da ZSM-5/Mordenite.

Analisi quantitativa dell'acqua di falda.

Composti organici (mg/l): MTBE 17,83; Benzene 22,83; Toluene 0,536; Etilbenzene 1,48; p-xilene 2,94; o-xilene 1,27.

Composti inorganici (mg/l): Na 6370; Ca 733; Mg 464; Fe 1,6;  $\text{Cl}^-$  8500; Solfati 430; Nitrati 295.

L'apparato di simulazione è costituito da due colonne 7,5x40cm, la prima è riempita con 150g di Zeolite Y, nella seconda i primi 20 cm sono riempiti con ZSM-5 (100g) e i secondi con Mordenite (150g).

I risultati sono mostrati in Figura 11. La Zeolite Y immobilizza la maggior parte del Benzene, presente nell'elevata concentrazione di circa 22 ppm, mentre la seconda colonna rimuove gli altri contaminanti, con la Mordenite efficace particolarmente per MTBE.

#### Esempio 15

Acqua sintetica contenente TPH con toluene ed MTBE trattata con sistema costituito da una colonna di Zeolite Y seguita da due colonne Mordenite/ZSM-5 e ZSM-5/Mordenite.

La prima colonna rimuove i TPH

Si tratta di acqua contenente 18 ppm di Total Petrol Hydrocarbons (TPH).



I gascromatogrammi dell'acqua, all'ingresso e all'uscita dell'apparato di simulazione costituito da una colonna 2,5x10 cm contenente 23 g di Zeolite Y (Flusso eluizione 30 ml/min), sono mostrati nelle figure 12 e 13.

La differenza di scala dei due cromatogrammi mette chiaramente in evidenza la riduzione del livello di TPH all'ingresso e all'uscita dell'apparato: l'analisi accurata picco per picco del cromatogramma evidenzia che più del 98% è immobilizzato nella Zeolite Y.

Il sistema delle due colonne successive permette la rimozione di MTBE e Toluene

I risultati all'uscita di ciascuna colonna sono mostrati in figura 14, 15, 16 e 17.

Il primo sistema, con Mordenite in prima posizione, determina la saturazione più immediata della Mordenite con toluene riducendo, quindi, le performance di questa zeolite sul contaminante più difficile da abbattere, MTBE. Nel secondo caso invece la Mordenite viene protetta dalla ZSM-5. Sorprendentemente il secondo sistema si comporta notevolmente meglio rispetto al primo: a parità di alimentazione il primo è a 500 ppb in eluizione, il secondo è inferiore a 10 ppb.



113

Tabella 1

Rimozione di Arsenico: confronto zeolite sintetica Mordenite formulata (50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sistemi commerciali (Cabazite, ZS500RW; Cabazite +  $\text{FeSO}_4$  ZS500As)

Adsorbente	Arsenico iniziale in soluzione	Arsenico finale in soluzione
(50 mg)	( $\mu\text{g/L}$ )	( $\mu\text{g/L}$ )
Zs500As	500	226
Mordenite	500	141
ZS500 RW	500	338

Tabella 2

Rimozione di diverse concentrazioni di Arsenico con zeoliti con differenti quantità di legante (50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  per Mordenite, 25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  per ZSM-5)

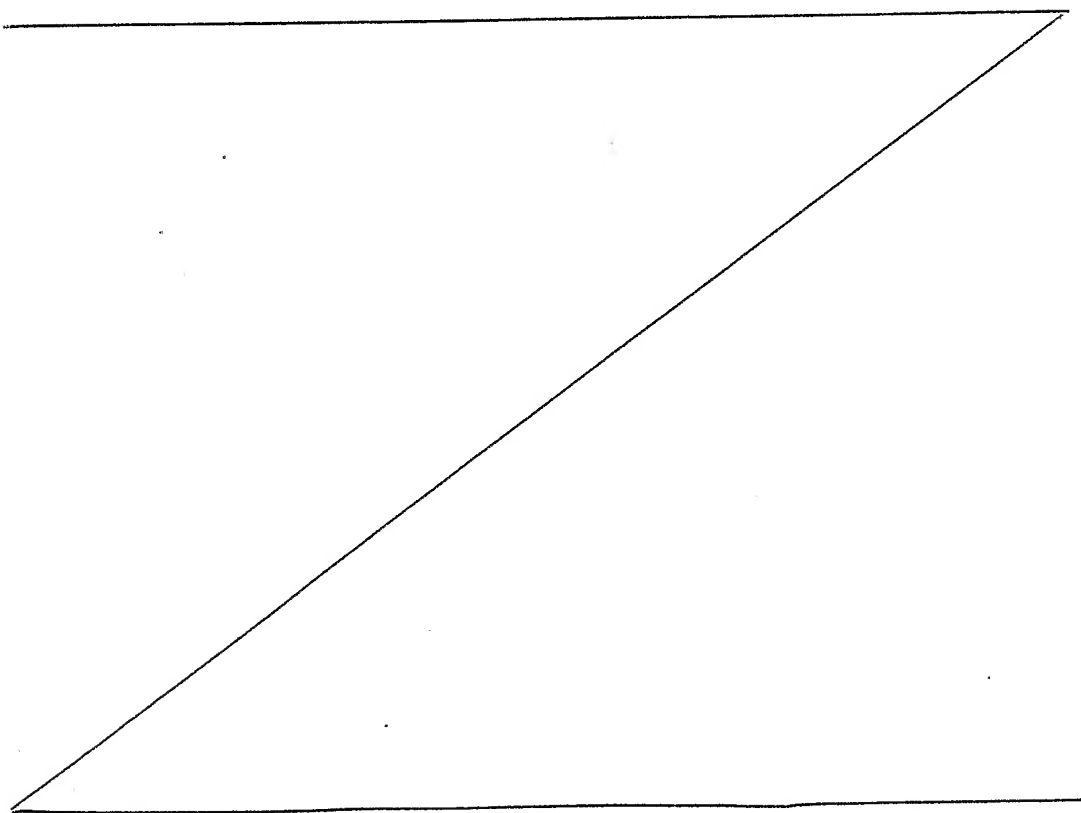
Adsorbente	As iniziale	As finale
(50 mg)	( $\mu\text{g/L}$ )	( $\mu\text{g/L}$ )
Mordenite	1000	351
	500	151
	250	85
	100	38
ZSM-5	1000	639
	500	329
	250	163
	100	63

113

Tabella 3

Rimozione di Cromo esavalente con zeoliti con la stessa quantità di legante ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  25%)

Adsorbente	Cr iniziale	Cr finale
(50 mg)	( $\mu\text{g/L}$ )	( $\mu\text{g/L}$ )
Mordenite	1000	236
	500	43
	250	33
	100	28
ZSM-5	1000	250
	500	72
	250	44



13

Tabella 4

Adsorbimento di Benzene con Zeolite Y e ZSM-5  
singolarmente, in miscela e in successione

Adsorbente	Quantità adsorbente	Benzene iniziale	Benzene adsorbito	Benzene rimasto in soluzione
	(mg)	(mg/l)	(%)	(mg/l)
ZSM-5	5	70	15	59,5
Zeolite Y	5	70	70	21
Zeolite Y + ZSM-5 (miscela)	5	70	20	56
Zeolite Y seguita da ZSM-5 (successione)	5	70	98	1,4

Tabella 5

Adsorbimento di Toluene con Zeolite Y e ZSM-5  
singolarmente, in miscela e in successione.

Adsorbente	Quantità adsorbente	Toluene iniziale	Toluene adsorbito	Toluene rimasto in soluzione
	(mg)	(mg/l)	(%)	(mg/l)
ZSM-5	5	60	20	48
Zeolite Y	5	60	62	22,8
ZSM-5 + Zeolite Y (miscela)	5	60	30	42
Zeolite Y seguita da ZSM-5 (successione)	5	60	99	0,6

Tabella 6

Adsorbimento di p-xilene con Zeolite Y e ZSM-5  
singolarmente, in miscela e in successione.

Adsorbente	Quantità adsorbente	p-xilene iniziale	p-xilene adsorbito	p-xilene soluzione
	(mg)	(mg/l)	(%)	(mg/l)
ZSM-5	5	40	71,6	11,37
Zeolite Y	5	40	86,37	5,46
ZSM-5 + Zeolite Y (miscela)	5	40	75	10
Zeolite Y e ZSM-5 (successione)	5	40	99,95	0,018



Tabella 7

Adsorbimento di Clorobenzene (CB) con Zeolite Y e  
ZSM-5 singolarmente, in miscela e in successione

Adsorbente	Quantità adsorbente	CB iniziale	CB adsorbito	CB rimasto in soluzione
	(mg)	(mg/l)	(%)	(mg/l)
ZSM-5	5	40	76,7	9,31
Zeolite Y	5	40	96,17	1,53
Zeolite Y + ZSM-5 (miscela)	5	40	83	6,8
Zeolite Y + ZSM-5 (successione)	5	40	99,98	0,007

Tabella 8

Adsorbimento di PCE con Zeolite Y e ZSM-5  
singolarmente, in miscela e in successione

Adsorbente	Quantità adsorbente	PCE iniziale	PCE adsorbito	PCE rimasto in soluzione
	(mg)	(mg/l)	(%)	(mg/l)
ZSM-5	5	40	89,6	4,17
Zeolite Y	5	40	93,6	2,56
Zeolite Y + ZSM-5 (miscela)	5	40	92	3,2
Zeolite Y e ZSM-5 (successione)	5	40	99,94	0,022

13

Tabella 9

Adsorbimento di TCE con Zeolite Y e ZSM-5  
singolarmente, in miscela e in successione

Adsorbente	Quantità adsorbente	TCE iniziale	PCE adsorbit	PCE rimasto in soluzione
	(mg)	(mg/l)	(%)	(mg/l)
ZSM-5	5	80	79,6	16,3
Zeolite Y	5	80	91,5	6,8
Zeolite Y + ZSM-5 (miscela)	5	80	82	14,4
Zeolite Y e ZSM-5 (successione)	5	80	99,5	0,4

103

Tabella 10

Dati sperimentali impiegati per costruire l'isoterma  
di adsorbimento di 1,2 DCA in ZSM-5 (figura 2)

C <sub>0</sub> DCA	DCA	ZSM-5	DCA adsorbito	DCA residuo in soluzione	C <sub>e</sub> DCA
(ppm)	(µg/20ml)	(mg)	(µg)	(µg)	(ppm)
200	4000	5,1	824,8	3175,2	158,76
100	2000	5,0	810,0	1190,0	59,50
50	1000	5,0	510,0	490,0	24,50
25	500	5,1	305,8	194,2	9,71
10	200	5,2	158,3	41,7	2,09
2	40	5,1	34,0	6,0	0,30
1	20	5,0	16,8	3,2	0,16
0,5	10	5,2	8,6	1,4	0,07
0,25	5	5,1	4,24	0,76	0,04
0,125	2,5	5,1	2,10	0,40	0,02
0,062	1,25	5,0	1,05	0,20	0,01

C<sub>0</sub> DCA = concentrazione iniziale di 1,2 DCA

C<sub>e</sub> DCA = concentrazione di 1,2 DCA all'equilibrio

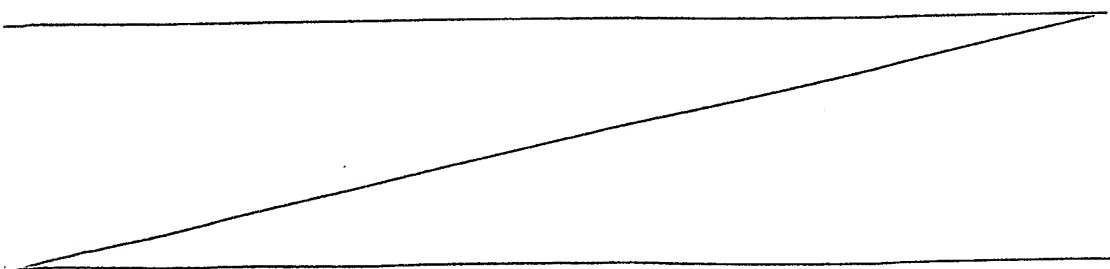
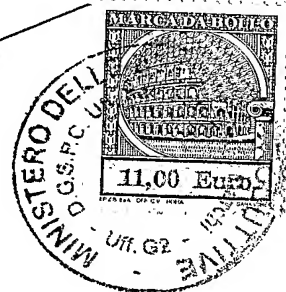




Tabella 11

Andamento della contaminazione lungo il sistema di  
simulazione dopo eluizione di 75 litri di acqua di  
falda

Altezza cm (g zeolite)	1,2-DCA	PCE	TCE	1,2-DCE µg/l (% iniziale)	VC	HCA	HCBd
Alimentazione al sistema	37000 (100)	3500 (100)	2000 (100)	3160 (100)	3300 (100)	1600 (100)	1420 (100)
6 (7,5)	36700 (99,2)	2980 (85)	1600 (80)	3000 (95)	2900 (88)	1,5 (94)	1,38 (97)
12 (15)	15080 (40)	650 (19)	250 (12,5)	300 (9)	310 (9)	1,45 (91)	1,35 (95)
15 (18,75)	950 (2)	54 (2)	13 (0,6)	9 (0,3)	5 (0,1)	1,44 (90)	1,33 (94)
Uscita prima colonna	46 (0,1)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,42 (89)	1,32 (93)
Uscita dal sistema	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1



113

#### RIVENDICAZIONI

1. Processo per il trattamento di acqua contaminata da composti organici apolari e/o metalli pesanti che consiste nel far circolare l'acqua attraverso un sistema comprendente almeno due tipi di zeoliti aventi un rapporto silice/allumina  $> 50$ , poste in successione, in cui la prima zeolite ad essere attraversata dall'acqua è caratterizzata da elevata capacità di assorbimento e dimensioni dei canali strutturali comprese tra 7 e 50 Å mentre la seconda è caratterizzata da elevata capacità di rimozione di molecole con diametro molecolare comparabile con le dimensioni dei canali strutturali comprese tra 5 e 7 Å.
2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui le zeoliti sono in forma di formulati con leganti selezionati tra allumina, silice, argilla.
3. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui i leganti costituiscono tra il 20 e il 60 % in peso del formulato.
4. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui le zeoliti hanno un rapporto silice/allumina  $> 200$ .
5. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la zeolite caratterizzata da canali strutturali di dimensioni 7-50 Å è selezionata nel gruppo

113

costituito da Zeolite Y, zeolite beta, MSA,  
ERS- 8 e MCM-41.

6. Processo secondo la rivendicazione 5 in cui la zeolite caratterizzata da canali strutturali di dimensioni 7-50 Å è la Zeolite Y.
7. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la zeolite caratterizzata da canali strutturali di dimensioni comprese tra 5 e 7 Å è selezionata nel gruppo costituito da silicalite, la zeolite ZSM-5, Mordenite, zeolite beta.
8. Processo secondo la rivendicazione 7 in cui la zeolite caratterizzata da canali strutturali di dimensioni comprese tra 5 e 7 Å è la ZSM-5.
9. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'acqua è contaminata da almeno uno dei composti organici apolari selezionati nel gruppo costituito da stirene, p-xilene, benzoantracene, benzopirene, benzofluoroantene, benzoperilene, crisene, pirene; solventi alogenati come tetracloruro di carbonio, tetracloroetilene, tricloroetilene, 1,2-cis-dicloroetilene, 1,2-trans-dicloroetilene, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, esacloroetano, esaclorobutadiene, vinilcloruro, clorometano, triclorometano, 1,1-dicloroetilene, 1,2-dicloropropano, 1,1,2-tricloroetano, 1,2,3

PR

tricloropropano, 1,1,2,2-tetracloroetano, monoclorobenzene, 1,2-diclorobenzene, 1,4-diclorobenzene, 1,2,4-triclorobenzene, 1,2,4,5-tetraclorobenzene, pentaclorobenzene, esaclorobenzene, 2-clorofenolo, 2,4-diclorofenolo, 2,4,6-triclorofenolo, pentaclorofenolo, metil-terbutil etere (MTBE), etil-terbutiletere, ter-amilmetil-etere, BTEX (benzene, toluene, etilbenzene, xileni), stirene, naftalene, 2-metil-naftalene, acenaftene, fenantrene.

10. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'acqua è contaminata da almeno uno dei metalli pesanti selezionati nel gruppo costituito da Arsenico, Cromo esavalente, Antimonio, Selenio, Mercurio, Cadmio, Cobalto, Nichel, Piombo, Manganese e Rame.
11. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'acqua viene fatta circolare attraverso un sistema comprendente la Zeolite Y come prima zeolite e la ZSM-5 come seconda zeolite.
12. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui i composti organici apolari sono presenti a concentrazioni comprese tra 5 e 2000 ppm.
13. Processo secondo la rivendicazione 12 in cui i composti organici apolari sono presenti a

B

concentrazioni comprese tra 30 e 100 ppm.

14. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui i metalli pesanti sono presenti a concentrazioni comprese tra 0,01 e 20 ppm.

15. Processo secondo la rivendicazione 14 in cui i metalli pesanti sono presenti a concentrazioni comprese tra 0,1 e 5 ppm.

16. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'acqua è contaminata da molecole alifatiche, alogenoalifatiche e monoaromatiche e viene fatta circolare attraverso un sistema comprendente la zeolite ZSM-5, come seconda zeolite.

17. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'acqua è contaminata molecole aromatiche con due o più anelli aromatici, alogeno alchil-sostituiti, MTBE, e viene fatta circolare attraverso un sistema comprendente la Mordenite come seconda zeolite.

18. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'acqua è contaminata da miscele di idrocarburi ed MTBE e viene fatta circolare attraverso un sistema comprendente la Zeolite Y, la zeolite ZSM-5 e la Mordenite, poste in successione, in cui la prima zeolite ad essere attraversata dall'acqua è la Zeolite Y.



19. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il trattamento viene effettuato su acqua di falda contaminata e l'acqua viene fatta circolare attraverso una barriera permeabile reattiva (PRB), posta in situ normalmente al flusso della falda, il cui mezzo reattivo è costituito dal sistema comprendente almeno due tipi di zeoliti.

20. Processo per il trattamento di acqua contaminata da 1,2-dicloroetano che consiste nel far circolare l'acqua attraverso un sistema comprendente solo la zeolite ZSM-5.

Milano, 22 DIC. 2003

GZ



Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

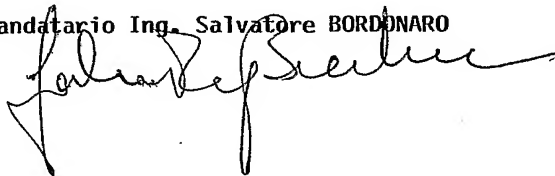
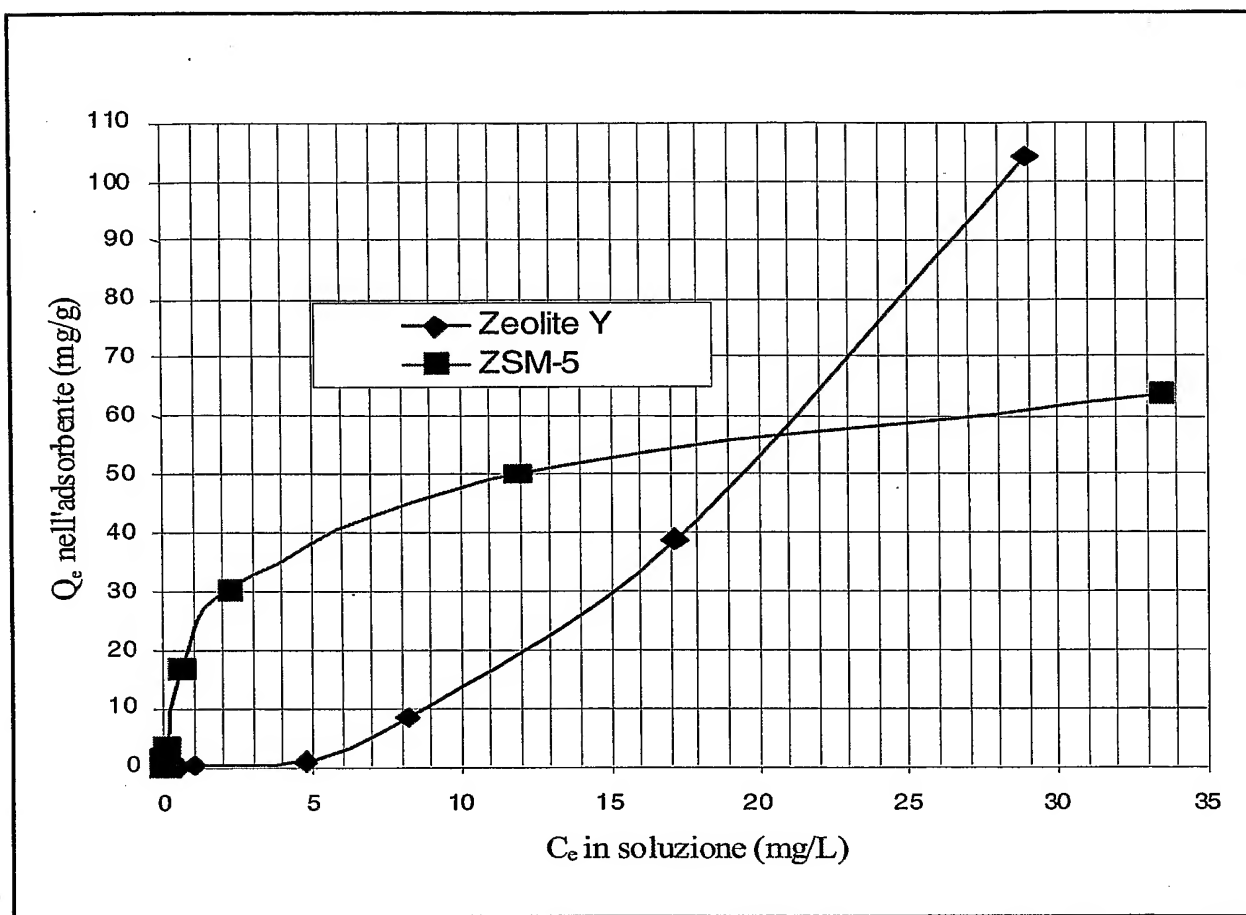
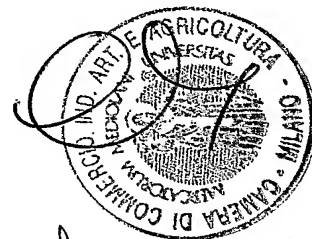


Figura 1

Isoterme di adsorbimento di benzene su ZSM-5 e  
Zeolite Y.

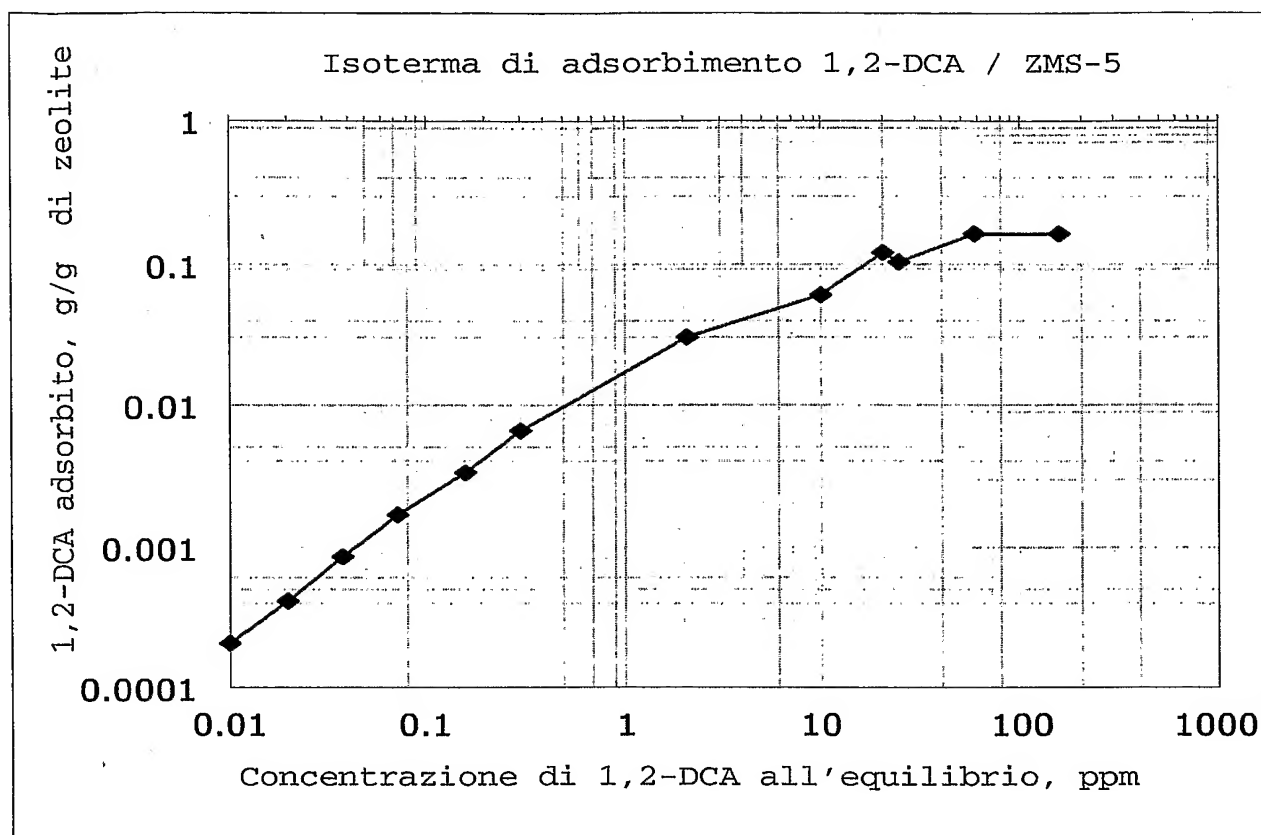


MI 2003 A 0 0 2 5 4 91

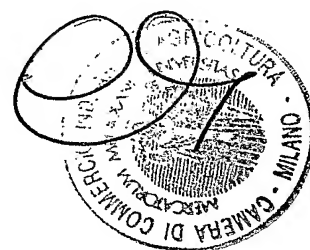


*Salvatore Barchiesi*

Figura 2



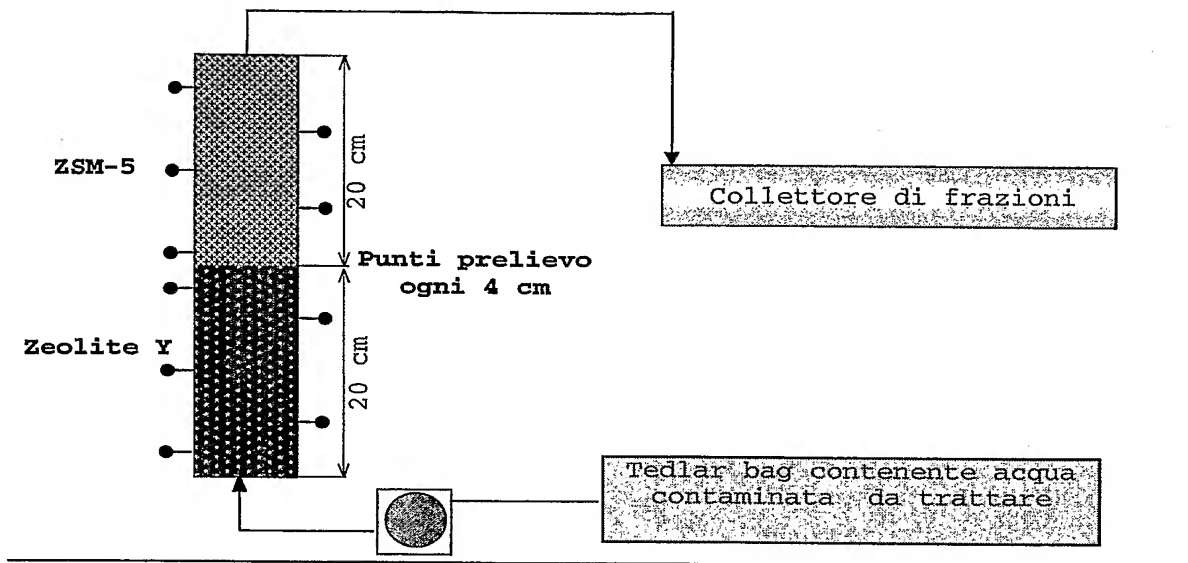
MI 2003 A 0 0 2 5 4 9



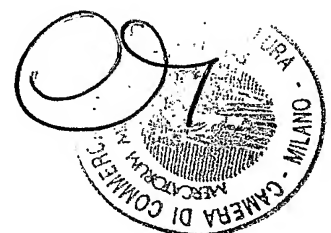
*Alberto Benucci*



Figura 3  
Sistema a una colonna



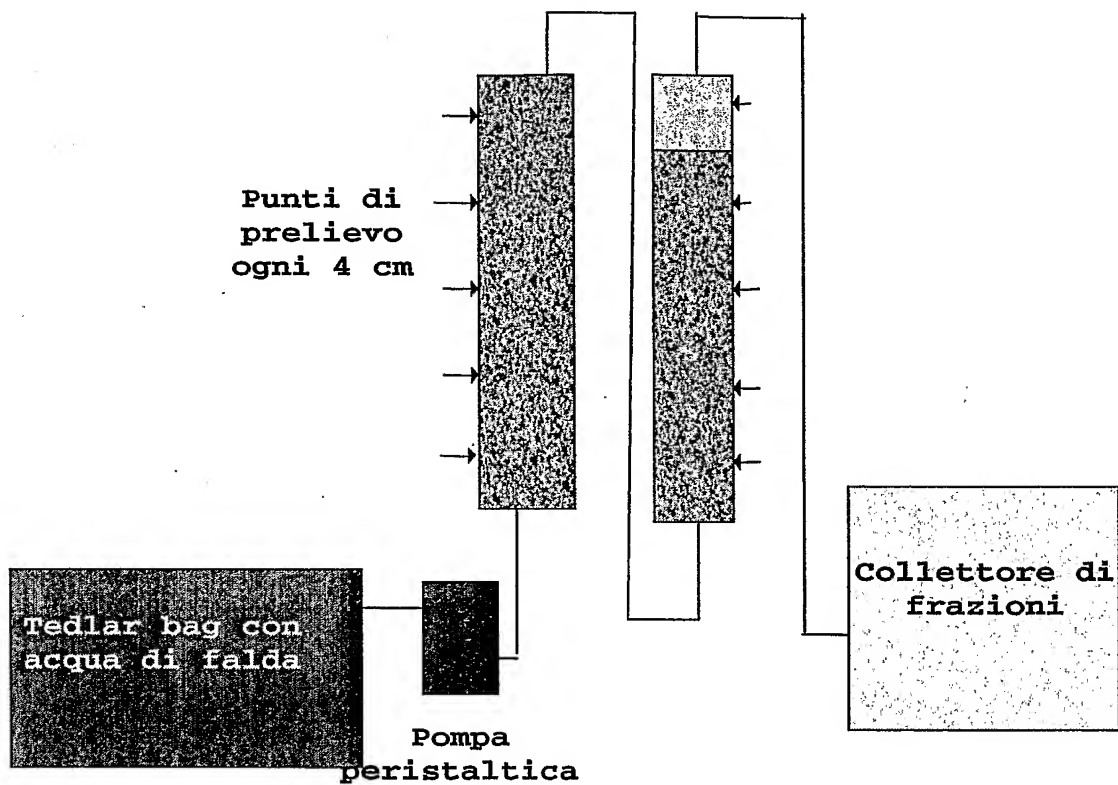
MI 2003 A0 02549



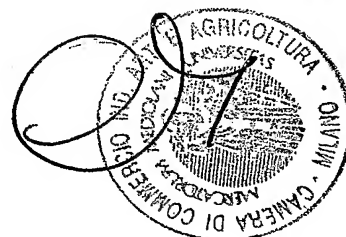
*Valerio Berdini*

Figura 4

Sistema a due colonne



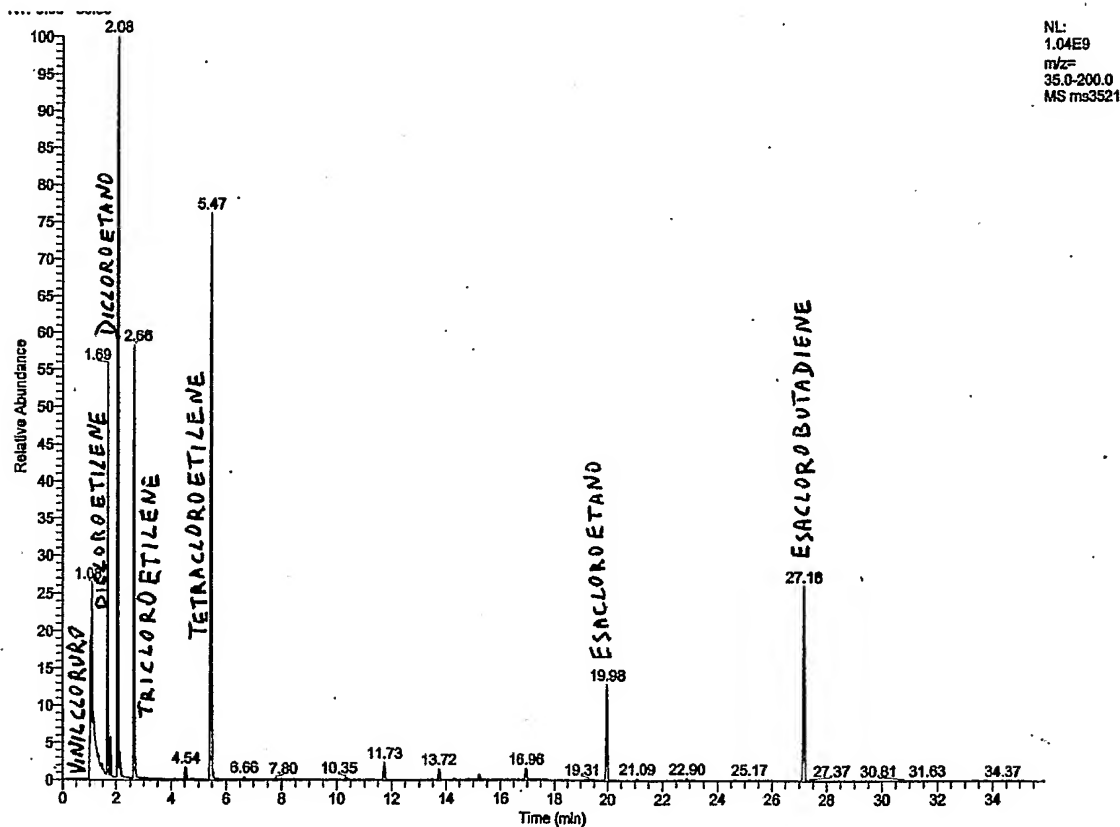
MI 2003 A 0 0 2 5 4 9



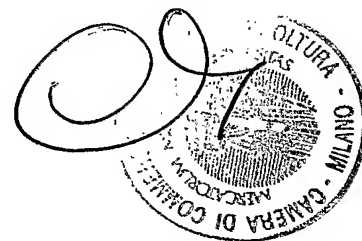
*Felipe Becker*

Figura 5

Profilo gascromatografico dello spazio di testa (GC-MS) dell'acqua della falda, in alimentazione all'apparato di simulazione di PRB



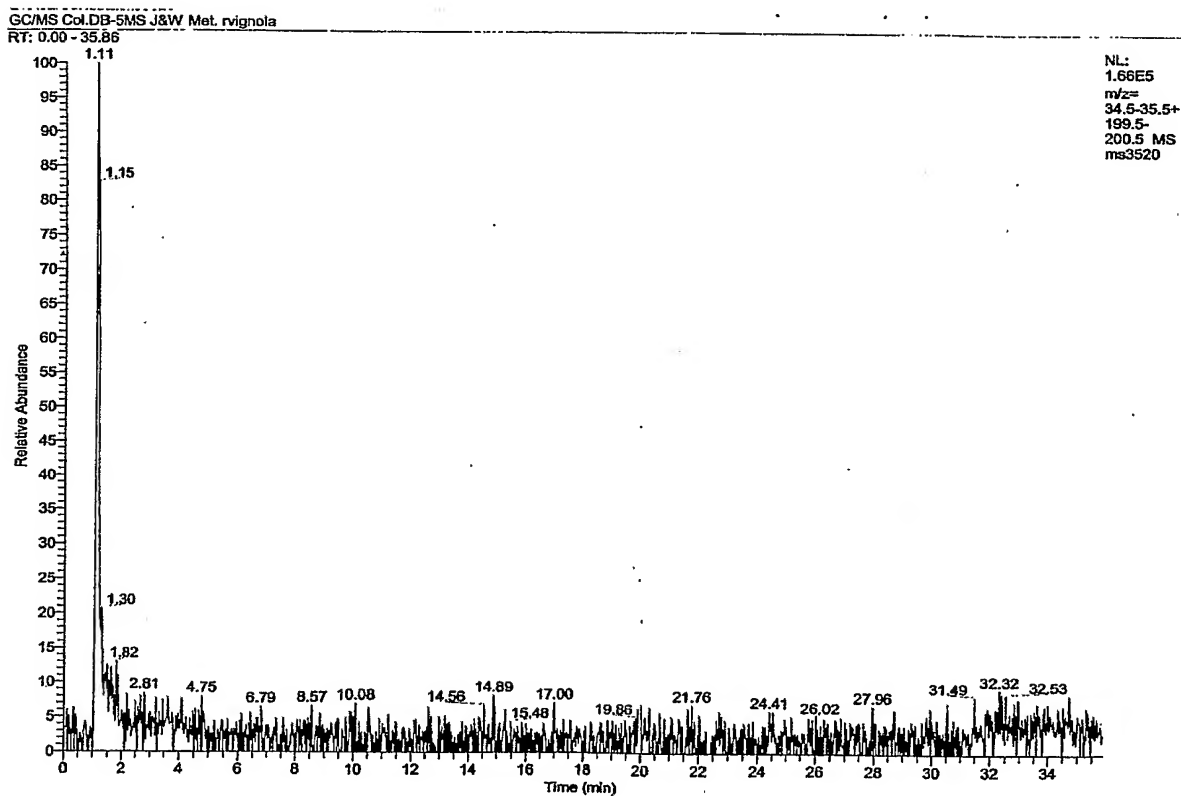
MI 2003 A 0 0 2 5 4 9



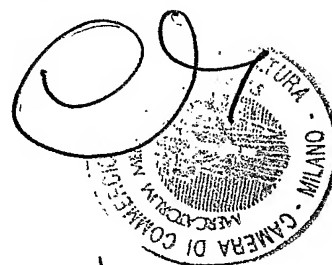
*Valerio B...*

Figura 6

Profilo gascromatografico dello spazio di testa (GC-MS) dell'acqua della falda, all'uscita dell'apparato di simulazione di PRB



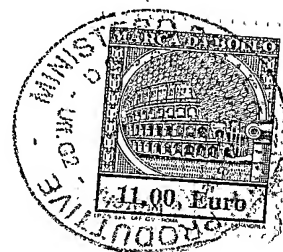
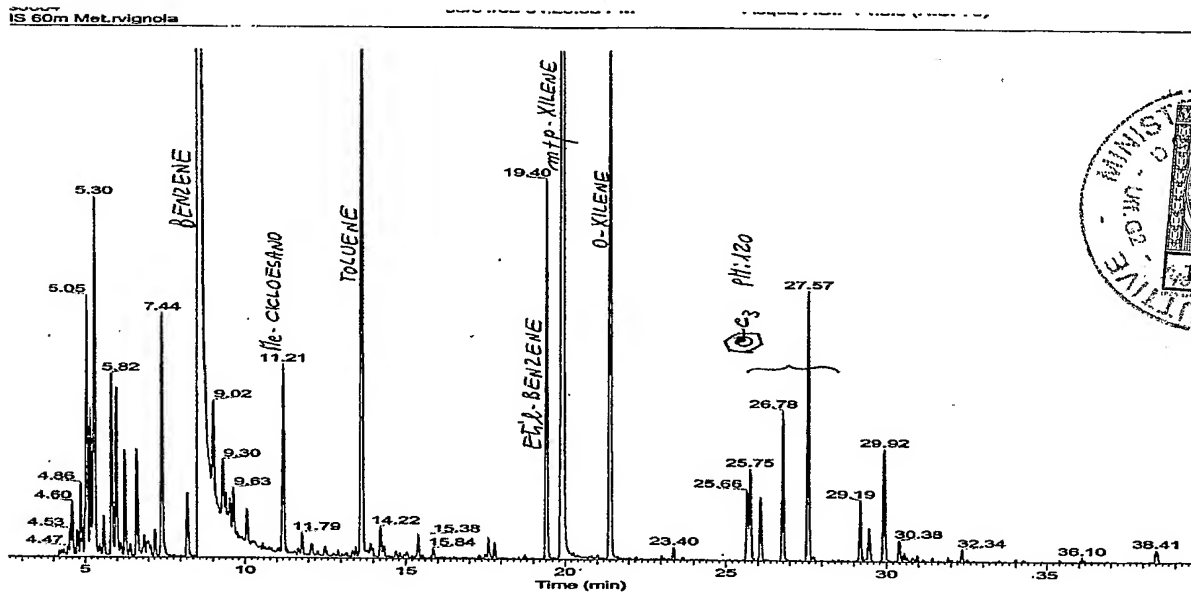
MI 2003 A 0 0 2 5 4 9



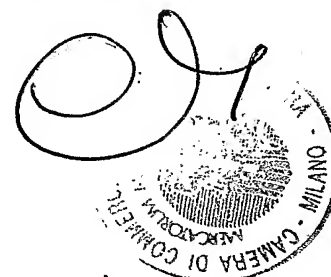
*Salvatore*

Figura 7

Il profilo gascromatografico dello spazio di testa  
(GC-MS) dell'acqua prelevata dalla falda.

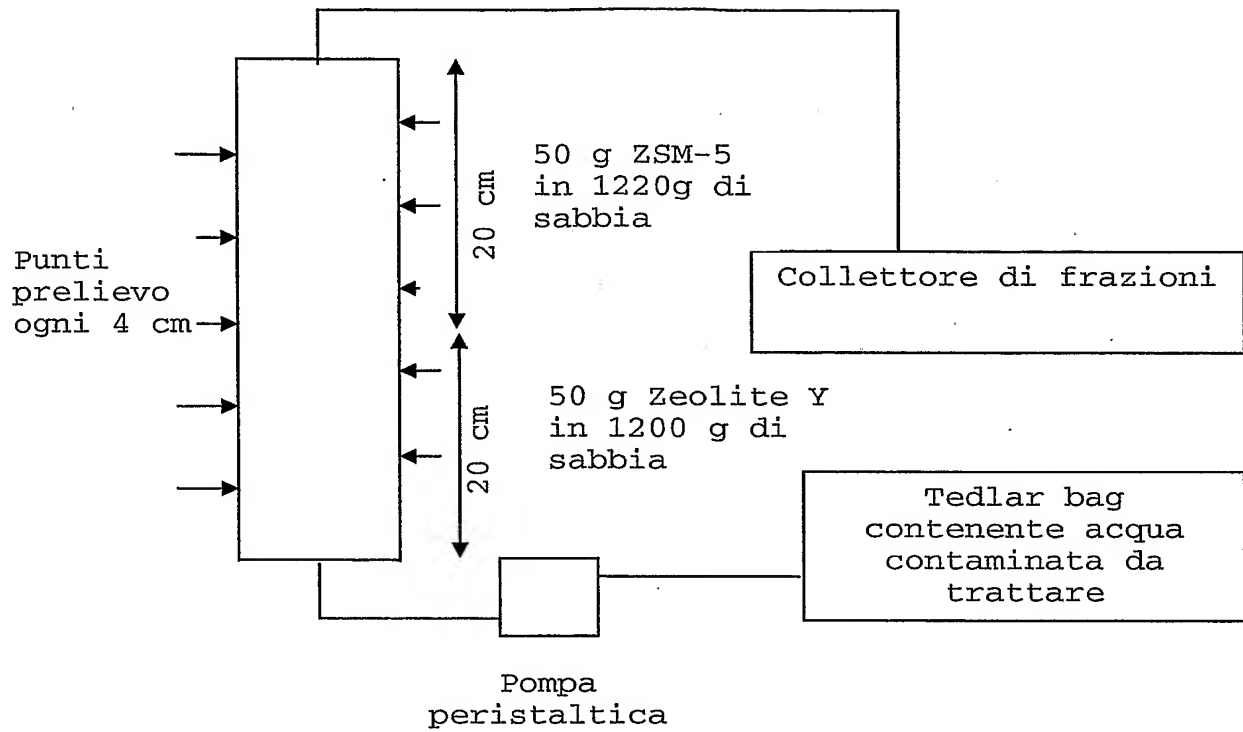


MI 2003 A 0 0 2 5 4 9

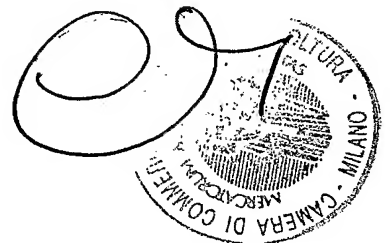


*Salvatore Benvenuti*

Figura 8



MI 2003 A 0 0 2 5 4 9



*Salvatore Benvenuti*

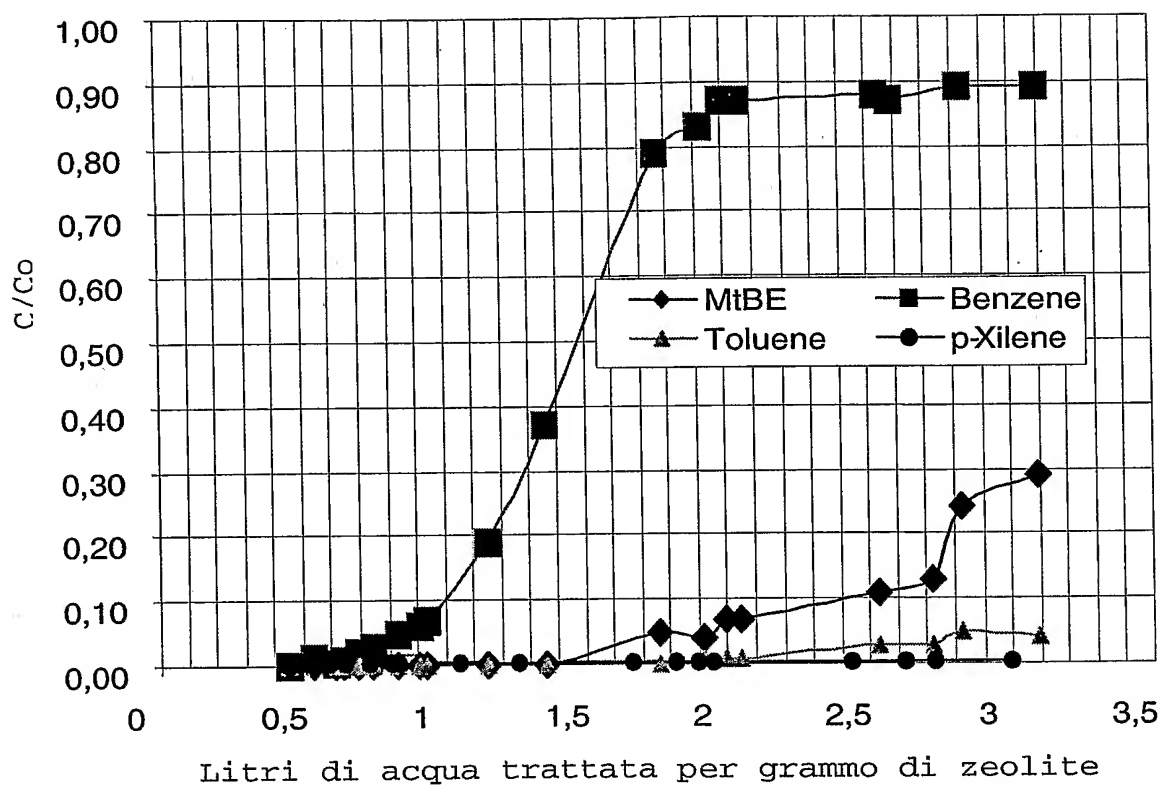
Figura 9

Trattamento di acqua reale

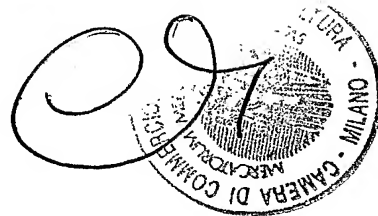
Colonna (7,5x40cm)

0-20 cm Zeolite Y (50g); 21-40 cm ZMS-5 (50g)

Breakthrough a 20 cm (Zeolite Y)



MI 2003 A 0 0 2 5 4 9



*Fabrizio B...*

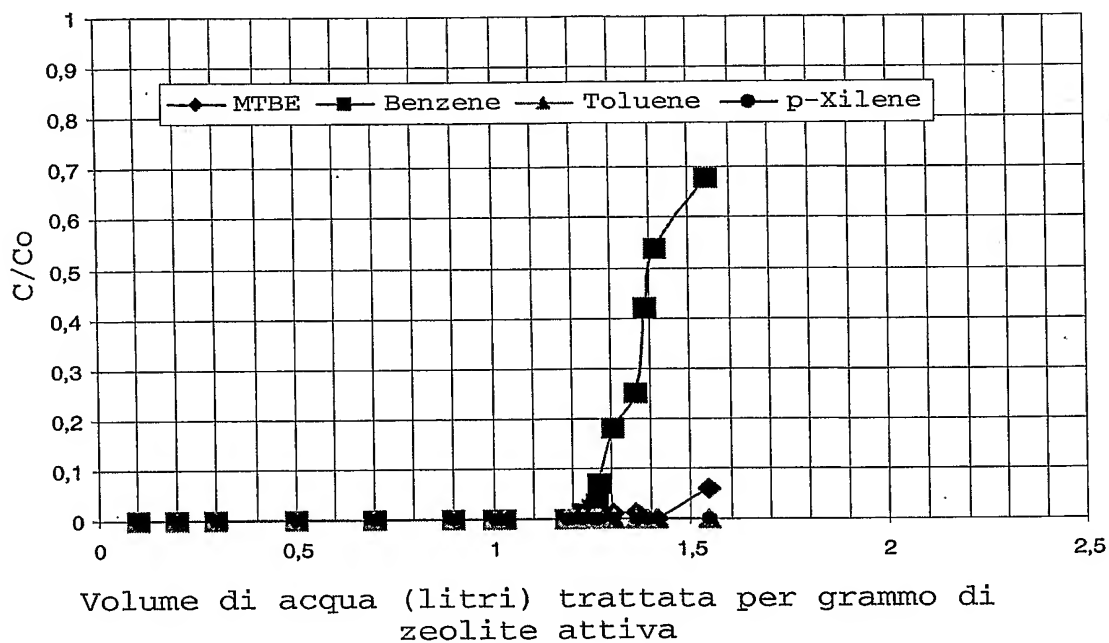
Figura 10

Trattamento di acqua reale

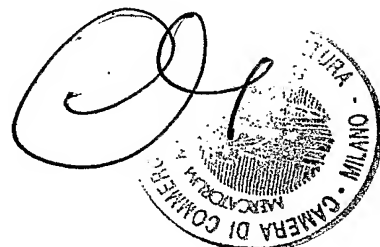
Colonna (7,5x40cm)

0-20 cm Zeolite Y (50g); 21-40 cm ZMS-5 (50g)

Breakthrough a 40 cm (ZMS-5)



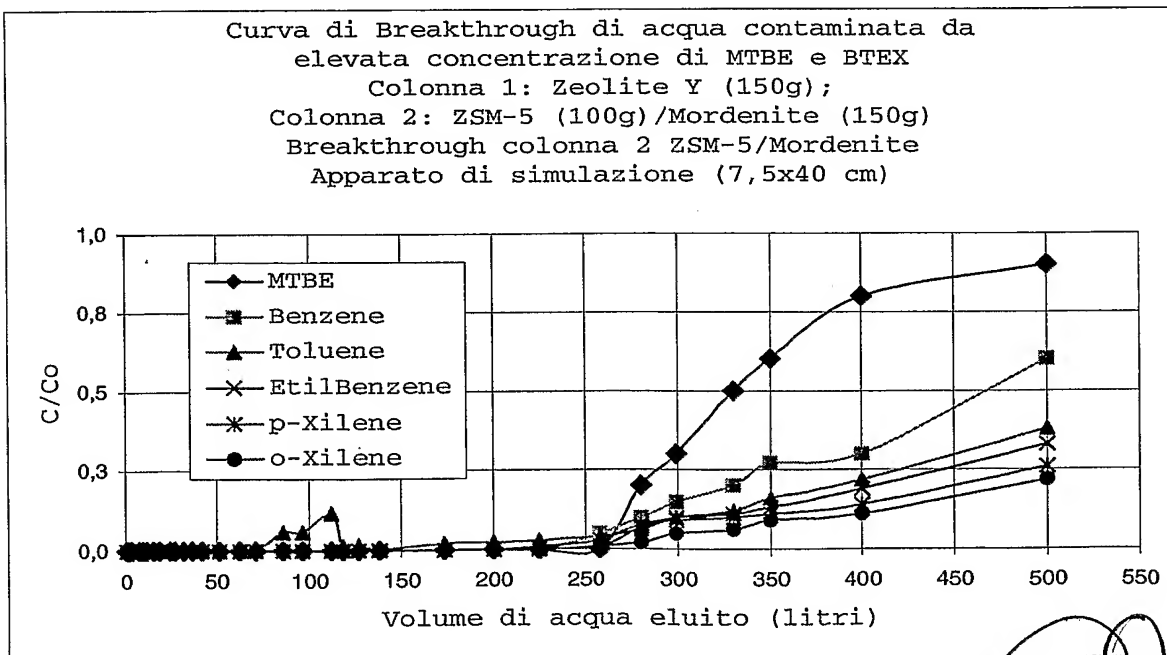
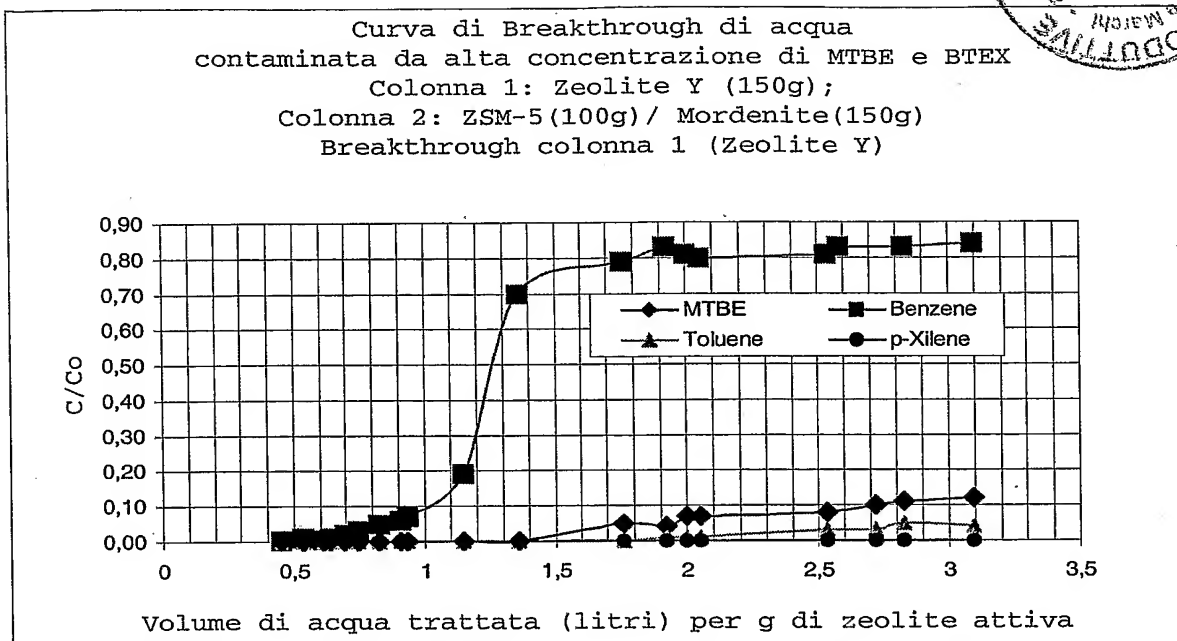
MI 2003 A 0 0 2 5 4 9



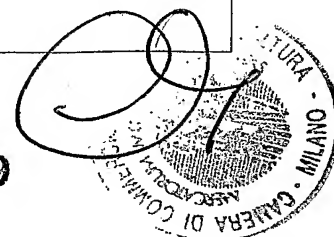
*Salvatore*



Figura 11



MI 2003 A0 02549



*fabrizio...*

Figura 12

Profilo gascromatografico dello spazio di testa  
dell'acqua all'ingresso della colonna di zeolite Y.

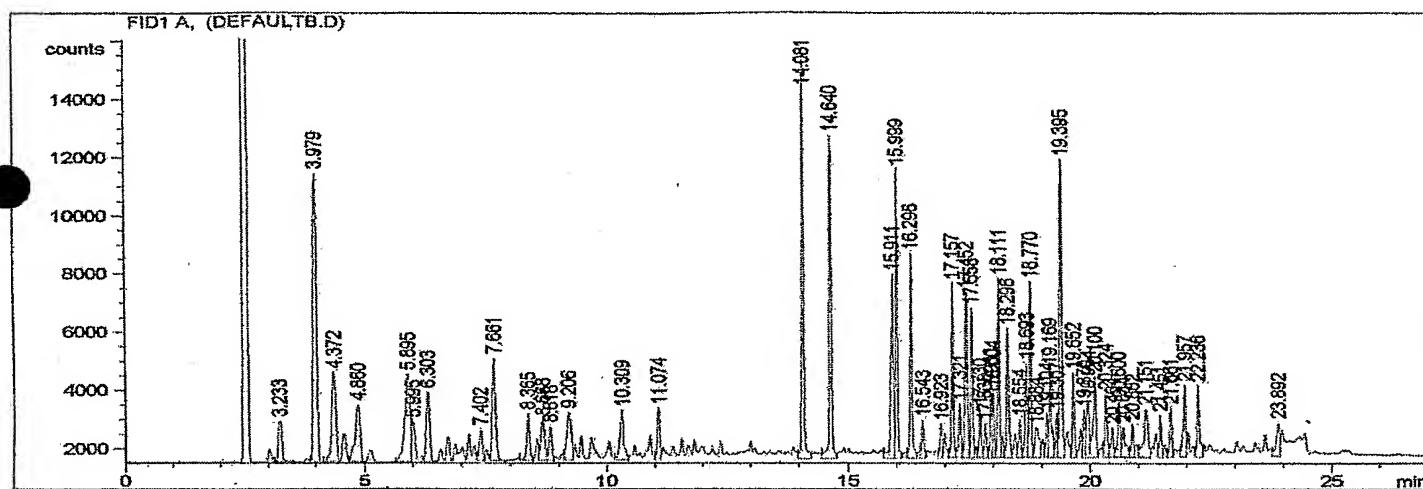
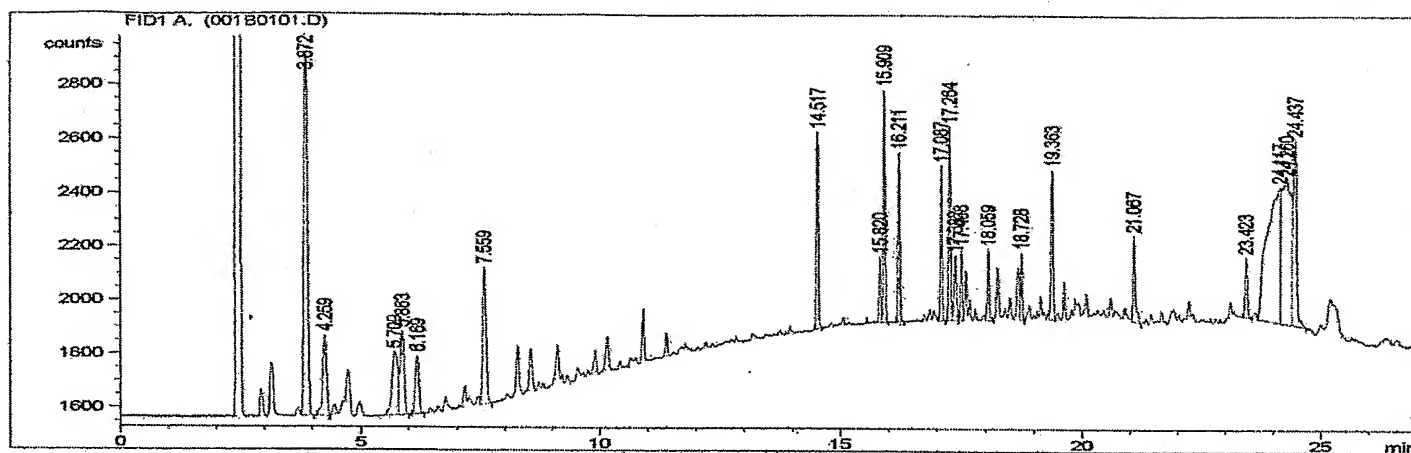
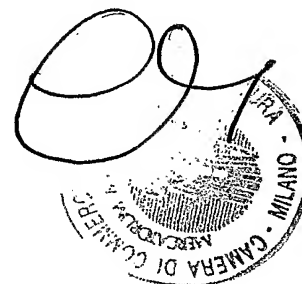


Figura 13

Profilo gascromatografico dello spazio di testa  
dell'acqua all'uscita della colonna di zeolite Y

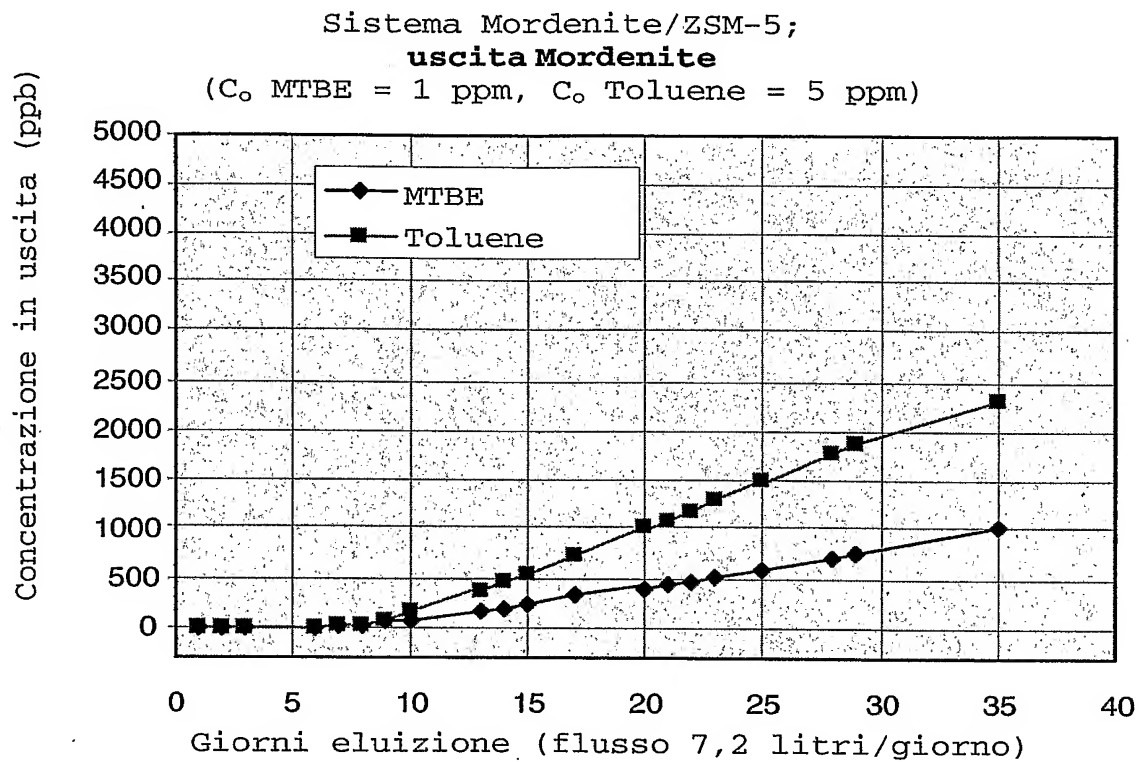


MI 2003 A0 02549

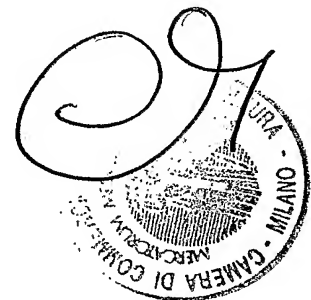


*Salvatore*

Figura 14

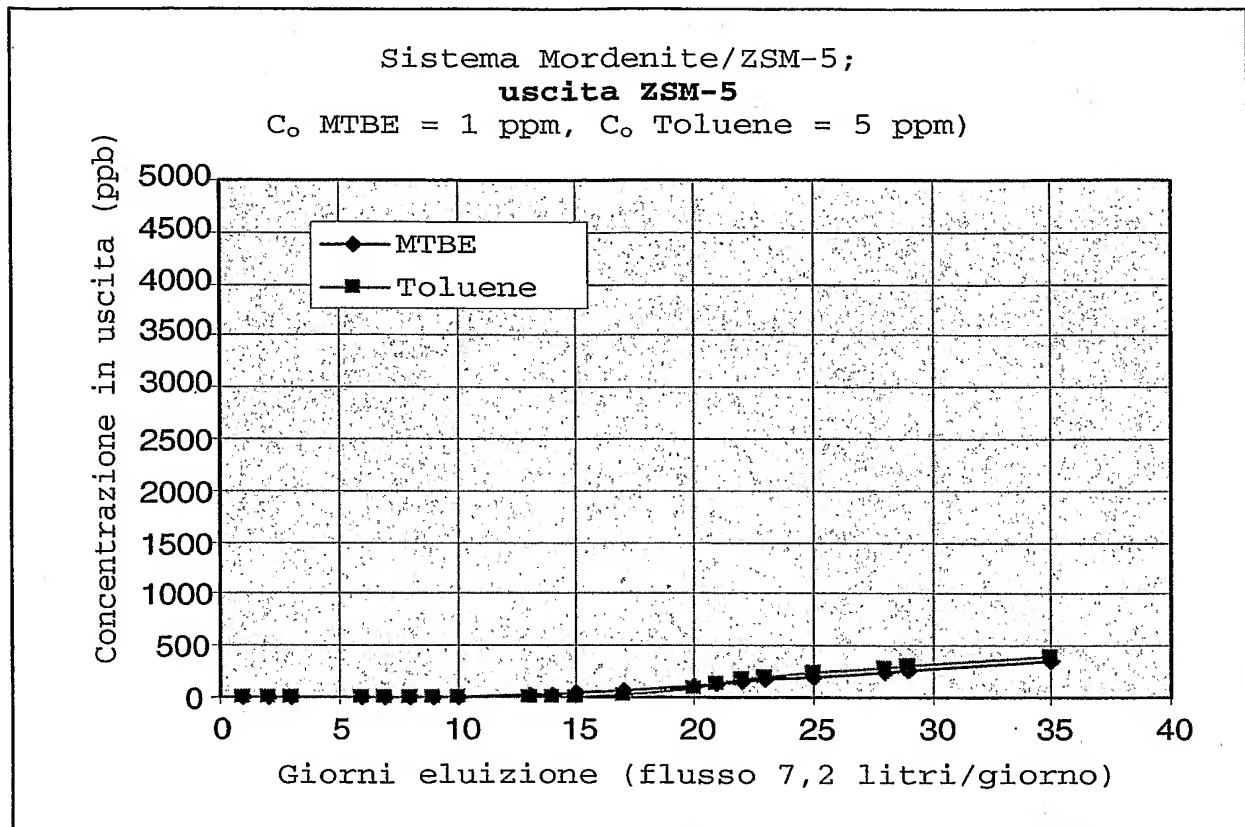


MI 2003 A 0 0 2 5 4 9

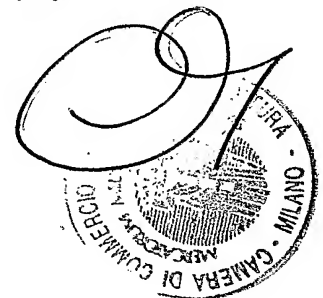


*fulvio Bontade*

Figura 15

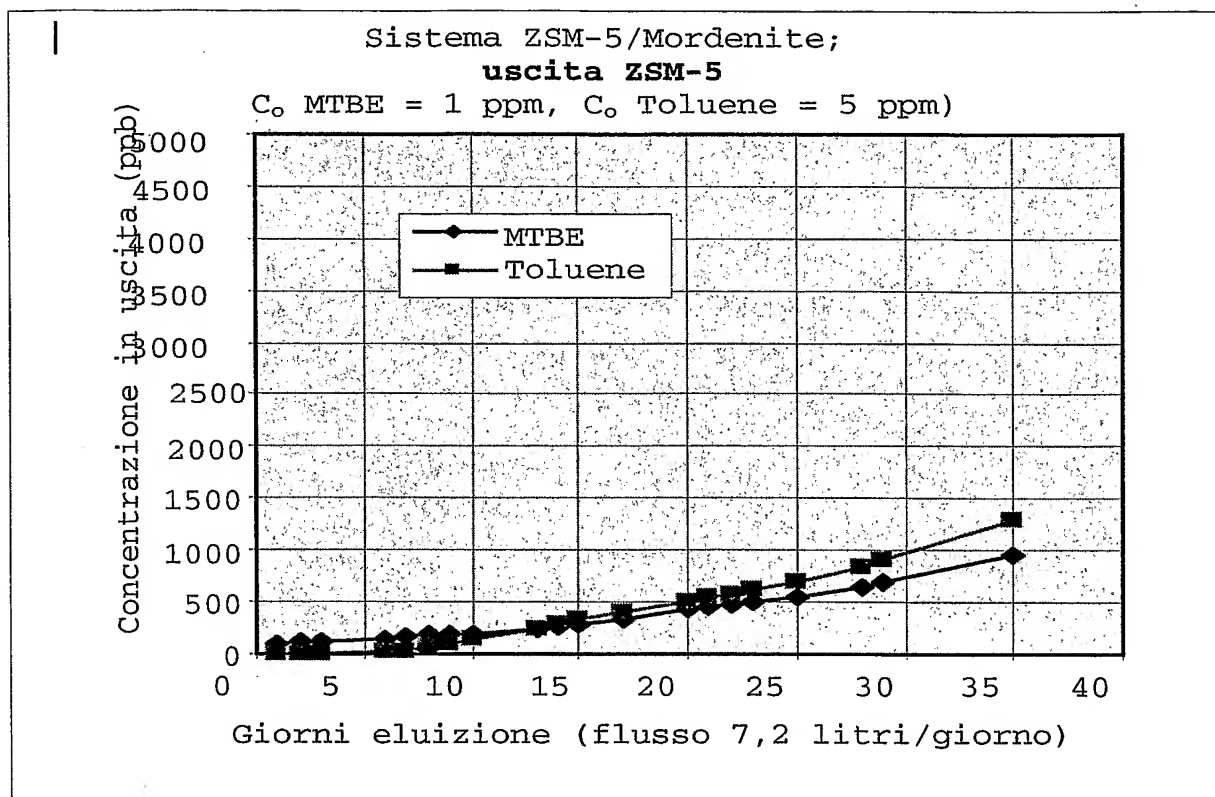


MI 2003 A0 0 2 5 4 9

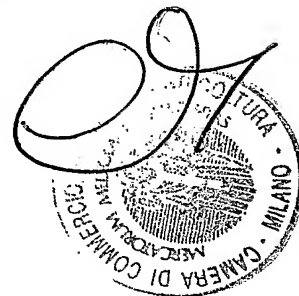


*Federico Baccini*

Figura 16

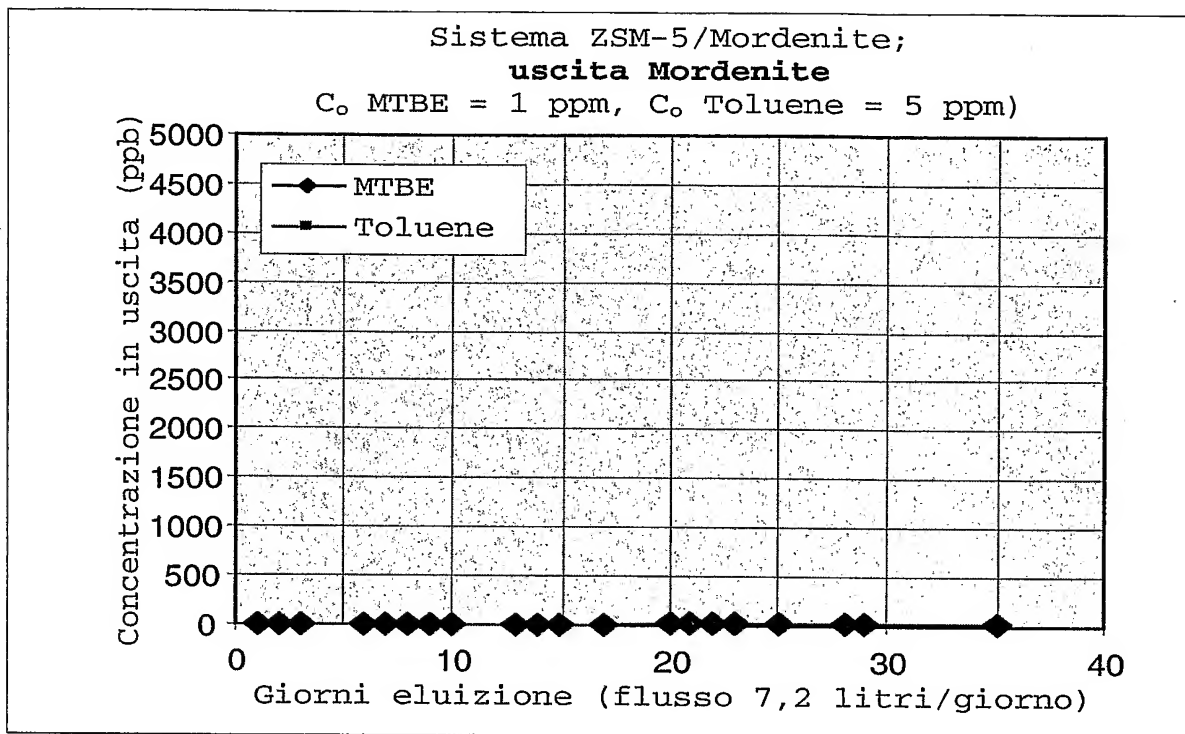


MI 2003 A0 02549

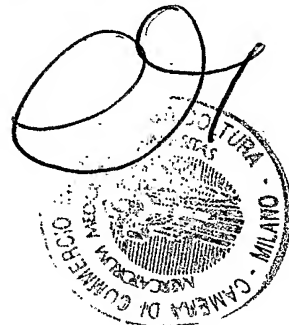


*Federico*

Figura 17



MI 2003 A0 02549



*Galup B...*